

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-54947

(P2003-54947A)

(43) 公開日 平成15年2月26日 (2003.2.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 1 G 9/00		C 0 1 G 9/00	B
C 0 8 J 5/00	C E R	C 0 8 J 5/00	C E R
	C E Z		C E Z
C 0 8 K 9/04		C 0 8 K 9/04	
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 61 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-113253(P2002-113253)  
(52) 分割の表示 特願平7-324920の分割  
(22) 出願日 平成7年12月13日 (1995.12.13)  
(31) 優先権主張番号 特願平6-309190  
(32) 優先日 平成6年12月13日 (1994.12.13)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

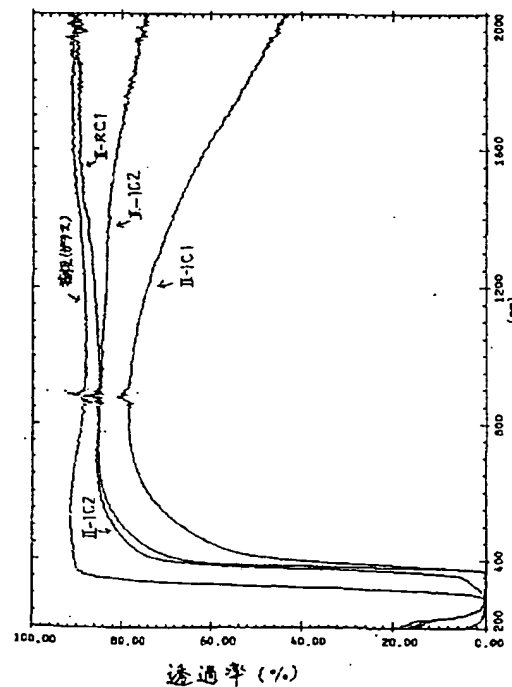
(71) 出願人 000004628  
株式会社日本触媒  
大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
(72) 発明者 武田 光生  
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社  
日本触媒内  
(72) 発明者 上田 弓子  
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社  
日本触媒内  
(74) 代理人 100073461  
弁理士 松本 武彦

(54) 【発明の名称】 酸化亜鉛系微粒子、および、その用途

(57) 【要約】

【課題】 透明性と紫外線遮蔽性、熱線を始めとする赤外線遮蔽性に優れ、導電性も有する酸化亜鉛系微粒子とその用途を提供する。

【解決手段】 IIIB族金属元素とIVB族金属元素からなる群のうちから選ばれた少なくとも1種の添加元素と亜鉛とを金属成分とし、亜鉛の含有量が該金属成分の総原子数に対する亜鉛の原子数の比で表して80~99.9%であり、X線回折学的に見て酸化亜鉛結晶性を示す金属酸化物共沈体を少なくとも主たる構成成分とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】IIIB族金属元素とIVB族金属元素からなる群のうちから選ばれた少なくとも1種の添加元素と亜鉛とを金属成分とし、亜鉛の含有量が該金属成分の総原子数に対する亜鉛の原子数の比で表して80～99.9%であり、X線回折学的に見て酸化亜鉛結晶性を示す金属酸化物共沈体を少なくとも主たる構成成分とする酸化亜鉛系微粒子。

【請求項2】添加元素がインジウム及び／又はアルミニウムである請求項1に記載の酸化亜鉛系微粒子。

【請求項3】前記金属酸化物共沈体の単一粒子のみからなる請求項1又は2に記載の酸化亜鉛系微粒子。

【請求項4】請求項3に記載の酸化亜鉛系微粒子を構成する単一粒子を1次粒子とし、この1次粒子が集合してなる2次粒子である酸化亜鉛系微粒子。

【請求項5】請求項3に記載の酸化亜鉛系微粒子を構成する単一粒子がポリマーと複合してなる酸化亜鉛系微粒子。

【請求項6】請求項1から5までのいずれかに記載の酸化亜鉛系微粒子と、この酸化亜鉛系微粒子を結合する被膜を形成しうるバインダー成分とを、これら両者の固形分合計重量に対して、上記酸化亜鉛系微粒子0.1～99.9重量%、前記バインダー成分1～99.9重量%の割合で含む塗料組成物。

【請求項7】樹脂成形品、ガラスおよび紙からなる群のうちから選ばれた1つの基材と、請求項1から5までのいずれかに記載の酸化亜鉛系微粒子と、この酸化亜鉛系微粒子を結合するバインダー成分とを、これら両者の合計重量に対して、上記酸化亜鉛系微粒子0.1～99.9重量%、前記バインダー成分1～99.9重量%の割合で含み、前記基材の表面に形成された塗膜と、を備えた塗装品。

【請求項8】請求項1から5までのいずれかに記載の酸化亜鉛系微粒子と、この酸化亜鉛系微粒子が分散された連続相を形成しうる樹脂とを、これら両者の固形分合計重量に対して、上記酸化亜鉛系微粒子0.1～99.9重量%、上記樹脂1～99.9重量%の割合で含む樹脂組成物。

【請求項9】請求項8に記載の樹脂組成物を、板、シート、フィルムおよび繊維からなる群のうちから選ばれたいずれかの形状に成形してなる樹脂成形品。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、亜鉛を主成分としIIIB族金属元素及び／又はIVB族金属元素を副成分とする酸化亜鉛系微粒子、および、その用途に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、クリーンルームの窓、ブラウン管、床、壁材、衣類などに使用されるガラス製品、フィルム、繊維等の樹脂製品においては、ほこりやごみの付

着を防止するための帯電防止処理に対するニーズが高まっている。従来、樹脂等の絶縁体に導電性を付与する方法としては、樹脂等の絶縁体中に導電剤を分散させる方法、導電剤を分散含有する塗料を用いて基材上に導電層を形成する方法が挙げられる。導電剤としては、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)等の金属系微粒子；チタンブラックに代表される金属酸化物を還元処理して得られた金属酸化物系、および異種元素により附活化された白色導電性金属酸化物系(酸化錫系、酸化インジウム系、酸化亜鉛系)などの金属酸化物系微粒子；カーボンブラック、黒鉛等の炭素系微粒子；ノニオン、アニオン、カチオン、両性いずれかの界面活性剤に代表される有機系導電剤が知られている。

【0003】これらのうち、有機系導電剤はその導電機構がイオン性に基づくものであるため、導電率の湿度依存性が強く低湿度下では有効に働かないばかりか、分子量の低いものはブリードアウトによって経時的に性能劣化するという問題がある。これに対し、金属系、金属酸化物系、炭素系の導電剤は、その導電機構が電子伝導に基づくものであるため湿度依存性が実質的にない点では有機系の導電剤に比べて優れるが、チタンブラック等の還元処理により得られた金属酸化物系導電剤、炭素系導電剤は、黒色またはそれに近い色相を有し、また金属系微粒子においても可視光を強く反射するため、基材またはマトリックスの透明性を維持することがきわめて困難であり、用途的にも制限される。

【0004】一方、アンチモンをドーブした酸化錫、スズをドーブした酸化インジウム等の白色導電性微粒子は、すでにこれらの微粒子を分散含有させたインクや塗料をコーティングしたときに得られる膜、あるいはこの微粒子の粉末を樹脂中に分散させることにより得られるフィルム等において実質的に基材、マトリックスの色相を損なうことなく帯電防止性の導電性を付与できることが知られている。また、スパッタリングなどの気相法により、これらの酸化物膜をガラスやプラスチックフィルム上に形成したものは、高い導電性を有するため、液晶ディスプレイ、エレクトロルミネッセンスディスプレイ等のフラットディスプレイの透明電極やワードプロセッサ、電子ゲーム等のタッチパネル用電極材、帯電防止フィルム等として使用されている。しかしながら、酸化スズ系、酸化インジウム系はその原料がきわめて高価であり、気相法は高価な装置を必要とするため汎用性のある導電化方法とは言えない。

【0005】ところで、近年、窓ガラス等のガラス製品や、ポリエステル系、(メタ)アクリル系等のフィルム、シート等の樹脂製品において、コーティングや内添によって基材の透明性や色相を損なうことなく、紫外線：UV-B(280～320nm)、UV-A(320～400nm)と熱線を有効に遮蔽する材料が求められている。従来、紫外線遮断効果のある材料としては、ベ

ンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系等の有機系紫外線吸収剤、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム等の無機系の紫外線吸収剤が知られているが、いずれも熱線遮断効果を有しない。

【0006】熱線遮断剤としては、アントラキノン系、ポリメチン系、シアニン系、アミニウム系・ジイモニウム系等の、赤外部に吸収性を有する有機色素や、前記した導電性を有する酸化錫系、酸化インジウム系が知られているが、いずれも、紫外線を有効に遮断できるものではない。酸化チタン薄膜で被覆処理された雲母が、酸化チタン薄膜により紫外線を吸収し、且つ微粒子を多層構造としたことに基づき熱線領域の電磁波をある程度散乱することが知られているが、可視光透過性が不十分なため、前記したニーズに十分に應える微粒子材料とは言えない。

【0007】そこで、紫外線遮断剤と熱線遮断剤を併用することが考えられるが、有機色素（熱線遮断剤）は可視部にも吸収が及ぶために着色は免れない、あるいは熱線吸収領域が狭い等の問題があり、また酸化錫系、酸化インジウム系は前記した如く高価であるために経済性に劣るという欠点がある。その点、酸化亜鉛は、光学的には紫外線のA波、B波いずれをも有効に吸収し、可視光に対する選択吸収性がないため、酸化亜鉛の超微粒子を高分散した薄膜、あるいは気相法によって得られた均質な酸化亜鉛薄膜は、透明な紫外線吸収膜となる。さらに、酸化亜鉛中に3価、4価の金属元素をドーピングすることにより、導電性が付与され、場合によっては熱線遮断性が付与される。

【0008】従来、酸化亜鉛微粒子いわゆる亜鉛華は、(1) 亜鉛蒸気を気相酸化する方法（フランス法、アメリカ法）、あるいは(2) 水溶液中で亜鉛塩とアルカリ金属炭酸塩とを反応させ水洗、乾燥を経て炭酸亜鉛粉末を得た後空气中で熱分解する方法により製造されている。(1)の方法で得られる酸化亜鉛は粒子径がサブミクロンといわれているが製造過程で強固に2次凝集しているため、塗料や樹脂に分散させるに当たり、多大な機械的労力を必要とするばかりであり、しかも均質な分散状態のものが得られない。また(2)の方法は、(1)の方法に比べて粒子径（1次粒子径）が0.1μm以下と微細なものが得られるが、1次粒子同士の凝集力が強く、微細な粒子径に基づく効果が十分に得られない。ましてやこれらの方法によって、1次粒子の粒子径、粒子形状、表面状態及び分散・凝集状態等のモルフォロジーが、使用目的にかなったかたちで厳密に制御された酸化亜鉛微粒子を得ることはできないのが現状である。

【0009】近年、耐候性及び耐熱性に優れた可視域における透明性に優れた紫外線を吸収し得る材料、いわゆる透明・紫外線吸収剤として、実質的に粒子径が0.1μm以下の酸化亜鉛微粒子の開発が望まれている。このような微粒子の製法としては、(3) 亜鉛蒸気を気相

酸化する方法の他に、(4) 亜鉛塩のアルカリ水溶液による加水分解法（特開平4-164813号公報、特開平4-357114号公報等）、亜鉛の酸性塩と酢酸アンモニウムの混合溶液及び硫化水素を出発原料とし、オートクレーブ処理を経て得られた硫化亜鉛をさらに酸化処理する方法（特開平2-311314号公報）等の湿式法が提案されている。(3)の方法で得られた微粒子は強固に2次凝集した粉末であり、紫外線吸収能の付与あるいは耐候性改良等の目的で、繊維、板、フィルム等のプラスチック成形体又は塗料等に配合させても、透明性の良好なものが得られない。またガラス、プラスチックフィルム等に紫外線吸収能を付与する目的で、この粉末を適当な溶媒に分散させ必要に応じてバインダー樹脂を混合させたものをコーティング剤としてこれらの透明基材に塗布しても、透明性、均質性等に於いて不十分な膜しか得られないという問題がある。(4)の方法は製造工程が複雑であるため得られる超微粒子は高価とならざるを得ない。このように微粒子としての機能及び特徴を充分発揮し得、しかも汎用性の高い酸化亜鉛微粒子の製法はこれまで知られていない。しかも、これら従来の製法で得られた酸化亜鉛微粒子はいずれも、紫外線吸収能は有するものの、(近)赤外線を遮蔽することはできない。

【0010】これに対し、例えば、気相法により、酸化亜鉛中にアルミニウム(A1)をドーピングした酸化亜鉛膜は、高い導電性と熱線遮断能を有するものであることが記載されている（南 内嗣、応用物理、第61巻、第12号、'92）。しかし、非実用的製法であり、しかも、紫外線吸収端が短波長側にシフトしているためA波に対する遮蔽性が十分でない。また、酸化亜鉛に珪素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、ジルコニウム(Zr)等を固溶させる（特公平5-6766）、酸化亜鉛にホウ素(B)、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、インジウム(In)、タリウム(Tl)等のIIIB族元素を固溶させる（特公平3-72011）、酸化亜鉛にアルミニウム(A1)を固溶させる（特公平4-929）ことにより、導電性、赤外反射性に優れた透明酸化亜鉛膜を得ることが提案されているが、いずれもスパッタ法などの気相法であり、汎用性の高い製法とはなり得ない。

【0011】酸化亜鉛膜の導電化方法としては、そのほかに、亜鉛の塩の熱分解法を利用する酸化亜鉛薄膜の製法において、最終的に還元雰囲気下で高温で加熱処理する、あるいはドーパントを亜鉛塩溶液中に存在させ、最終的に高温処理する方法も知られている（例えば特開平1-301515）。しかし、この方法でも熱線遮蔽性が得られることについては知られていない。導電性酸化亜鉛粉末の導電化方法としては、さらに、酸化亜鉛粉末を還元雰囲気下で高温焼成する方法、酸化亜鉛粉末に酸化アルミニウム等のドーパントを混合し還元雰囲気下で

高温焼成する方法等が一般的に知られているが、前者の方法は導電化に限界があり、いずれの方法においても高温で曝露されるために微細な粒子、特に $0.1\mu\text{m}$ 以下の微細な超微粒子を得ることはできない。

【0012】特定の製法により得られる、比表面積が $0.1\mu\text{m}$ 以下、特定の加圧状態で体積抵抗率が $10^4\Omega\text{cm}$ 以下の、アルミニウム(A1)で賦活化された導電性酸化亜鉛微粉末を含有する透明導電膜形成組成物が知られている(特開平1-153769)。しかし、酸化亜鉛粉末を製造する際に高温で焼成するため、比表面積が $0.1\mu\text{m}$ 以下であっても、塗料中での分散粒子径はさらに大きくそのためこの方法で得られる組成物(塗料)を塗布して得られる膜は透明性に限界があると推測できる。なお、この方法でも、熱線遮蔽性については知られていない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、紫外線遮蔽性に優れた酸化亜鉛をベースとし、これに熱線遮蔽性と導電性を付与するようにした、そして透明性も得られ易い酸化亜鉛系微粒子を提供することを第1の課題とする。本出願人は、すでに、粒子径、粒子形状などのモルフォロジー、分散性等の制御された、しかも生産性に優れた、一貫した湿式プロセスによる酸化亜鉛微粒子の製法を見だし出願している(特願平6-23989)。そこで、上述した本発明の酸化亜鉛系微粒子を高い生産性で得る製造方法を提供することを第2の課題とする。

【0014】さらに、本発明の酸化亜鉛系微粒子を含有させることにより、透明性に優れ、紫外線および熱線を始めとする赤外線を遮蔽することのできる、そして帯電防止性など導電性の制御された塗料組成物、塗装品、樹脂組成物、樹脂成型品、紙、化粧料を提供することを第3の課題とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の酸化亜鉛系微粒子は、IIIB族金属元素とIVB族金属元素からなる群のうちから選ばれた少なくとも1種の添加元素と亜鉛とを金属成分とし、亜鉛の含有量が該金属成分の総原子数に対する亜鉛の原子数の比で表して80~99.9%であり、X線回折学的に見て酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )結晶性を示す金属酸化物共沈体を少なくとも主たる構成成分とする酸化亜鉛系微粒子である。ここに、酸化亜鉛の結晶形は特に限定されず、例えば、六方晶(ウルツ鉱型構造)、立方晶(食塩型構造)、立方晶面心構造等が知られており、これらのうちのいずれかのX線回折パターンを示すものであれば良い。本発明の酸化亜鉛系微粒子では、金属酸化物共沈体の亜鉛含有量が金属成分の総原子数に対する亜鉛の原子数の比で表して80~99.9%、好ましくは90~99.5%である。前記範囲を下回ると粒子形状、粒子径、高次構造等の制御された均一性に富む

微粒子となりにくく、上回ると共沈体としての機能すなわち熱線を始めとする赤外線遮蔽性が不十分となる。

【0016】本発明で言う酸化亜鉛系微粒子は、上述した如きものでありさえすれば、従って、例えば、シランカップリング剤、アルミカップリング剤等のカップリング剤又はオルガノシロキサン、キレート化合物等の有機金属化合物が、酸化亜鉛結晶の表面に結合又は表面に被覆層を形成してなる微粒子、ハロゲン元素、硫酸根、硝酸根等の無機酸、又は脂肪酸、アルコール、アミン等の有機化合物が、微粒子内部及び/又は表面に含有されている粒子等も本発明の酸化亜鉛系微粒子に包含される。

IIIB族金属元素とIVB族金属元素からなる群のうちから選ばれた少なくとも1種の添加元素と亜鉛以外の金属元素としては、アルカリ金属およびアルカリ土類金属は $\text{ZnO}$ 結晶内に固溶した状態などの形態で存在することは好ましくなく、共沈物を構成するIIIB族金属元素とIVB族金属元素からなる群のうちから選ばれた少なくとも1種の添加元素の総原子数に対して $1/10$ 以下が好ましく、 $1/100$ 以下がより好ましい。

【0017】本発明の酸化亜鉛系微粒子では、金属酸化物共沈体を構成する添加元素としてのIIIB族金属元素は例えば、ホウ素、アルミニウム(A1)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)及びタリウム(Tl)のうちから選ばれた少なくとも1種であり、IVB族金属元素は例えば、シリコン(Si)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)及び鉛(Pb)のうちから選ばれた少なくとも1種であるが、これらのうち、インジウム及び/又はアルミニウムが最も好ましい。本発明にかかる酸化亜鉛系微粒子は、前記金属酸化物共沈体からなる単一粒子で存在する状態と、この単一粒子が複数個集合した状態で存在する場合と、この単一粒子がポリマーと複合化したもの等がある。上記三つの場合について以下に説明する。

【0018】第1の場合は、酸化亜鉛系微粒子が金属酸化物共沈体の単一粒子のみからなる。この場合、単一粒子の大きさは、最短部で見て平均粒子径 $0.001\sim 0.1$ の範囲であることが好ましく、 $0.001\sim 0.05\mu\text{m}$ の範囲があることがより好ましい。さらに、本発明の酸化亜鉛系微粒子は、前記した如く、酸化亜鉛結晶や微粒子の表面組成が特に限定されるものではなく、主成分である金属酸化物結晶が露出したものも、表面に有機化合物や無機化合物からなる表面層を形成してなるものも本発明の酸化亜鉛系微粒子に含まれる。以下、このような微粒子を表面修飾微粒子といい、表面層を表面修飾層、該表面修飾層を形成するために使用される物質を表面修飾剤という。但し、単に、酸化亜鉛系微粒子という場合は、表面修飾微粒子も含まれる。

【0019】上述の、金属酸化物共沈体からなる単一粒子、単一粒子が複数個集合してなる微粒子は、表面修飾微粒子を包含しており、単一粒子がポリマーと複合化し

てなる微粒子は、表面修飾微粒子の1つの形態ともいえる。本発明でいう、粒子径（平均粒子径、数平均粒子径なども含む）とは、特に断らない限り、粒子の最短部の粒子径を意味し、最短部の粒子径とは、粒子の中心をとる最短径を意味する。たとえば、微粒子の形状が：球状であれば、球の直径を意味し、楕円球状であれば、短径、長径のうち短径を意味し、立方体状、直方体状、ピラミッド状であれば、立方体、直方体、三角錐の中心をとる最短の長さを意味し、針状、柱状、棒状、筒状であれば、長さ方向に対し垂直方向に測定される中心をとる長さを意味し、りん片状、（六角）板状などの薄片状の場合には、板面方向に垂直な方向すなわち厚み方向の、中心をとる最短の長さ（＝厚み）を意味する。

【0020】ただし、粒状、球状などの粒子については最長径も最短径と同じ範囲が好ましい。異形状（薄片状、針状など）の粒子については最長径は0.002 $\mu$ m以上0.5 $\mu$ m未満の範囲が好ましい。なお、本発明では、上記金属酸化物共沈体・酸化亜鉛系微粒子の形状は、任意である。たとえば、鱗片状、（六角）板状などの薄片状；針状、柱状、棒状、筒状；立方体状、ピラミッド状などの粒状；球状などの形状が挙げられる。第2の場合、酸化亜鉛系微粒子が、上記単一粒子を1次粒子とし、この1次粒子が集合してなる2次粒子である。この場合、2次粒子が外殻部のみを構成してなる中空状のものであることがある。中空状であると、光拡散透過性に優れる。この場合において、単一粒子とその集合体である酸化亜鉛系微粒子の大きさの関係は、単一粒子の最短部粒子径の微粒子最短部粒子径に対する比率が1/10以下であることが好ましい。

【0021】第3の場合、酸化亜鉛系微粒子が、前記単一粒子がポリマーと複合してなるものである。この場合、複合化の形態としては、単一粒子として挙動する形態、2次粒子として挙動する形態などがあり、いずれであってもよいが、例えば、まず、（A）ポリマーが前記単一粒子1個の表面及び／又は前記単一粒子複数個が集合したものの表面を被覆している形態があり、つぎに、（B）ポリマーが前記単一粒子を互いに結合させている形態があり、最後に、（C）ポリマーがマトリックスを構成し、このマトリックス中に前記単一粒子が集合することなく及び／又は前記単一粒子複数個が集合したものが分散している形態がある。この場合も、単一粒子とポリマーが外殻部のみを構成してなる中空状のものであることがあり、中空状であると、光拡散透過性に優れることは第2の場合と同様である。この場合、ポリマーの含有量は特に限定する訳ではないが、単一粒子とポリマーの合計量に対し1～90重量%の範囲である。

【0022】第3の場合において、複合化に用いられるポリマーとしては、アクリル樹脂系ポリマー、アルキド樹脂系ポリマー、アミノ樹脂系ポリマー、ビニル樹脂系ポリマー、エポキシ樹脂系ポリマー、ポリアミド樹脂系

ポリマー、ポリイミド樹脂系ポリマー、ポリウレタン樹脂系ポリマー、ポリエステル樹脂系ポリマー、フェノール樹脂系ポリマー、オルガノポリシロキサン系ポリマー、アクリルシリコン樹脂系ポリマー、ポリアルキレングリコール等の他、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系ポリマー、ポリスチレン系ポリマーなどの熱可塑性または熱硬化性樹脂；エチレン-プロピレン共重合ゴム、ポリブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどの合成ゴムや天然ゴム；ポリシロキサン基含有ポリマーがある。

【0023】上記第2の場合及び第3の場合においても、ポリマーと複合化した粒子が実質的に単一粒子として挙動する場合（この場合、粒子は表面修飾単一粒子である）を除き、酸化亜鉛系微粒子の形状としては、好ましくは、球状又は楕円球状である。粒子の外形状とは無関係に、表面が凹凸性に富むことが好ましい。表面に凹凸があると、粒子表面における光散乱が相乗的に作用し、光散乱性能が向上するからである。第2の場合も第3の場合も、酸化亜鉛系微粒子の平均粒子径としては、特に限定はしないが、通常、0.001～10 $\mu$ mの範囲である。たとえば、第3の（A）の場合には、透明性が高い点で0.001～0.1 $\mu$ mが好ましく、中空体形状の場合には、光拡散透過能が高い点で0.1～5 $\mu$ mが好ましい。なお、上記第2の場合及び第3の場合において、酸化亜鉛系微粒子が中空体であるときには、微粒子の形状は好ましくは球状または楕円球状である。その理由は、光拡散透過性が高くなるからである。

【0024】本発明の表面修飾微粒子に於ける、表面修飾層は、その組成が、無機質、有機質、無機-有機複合組成のいずれでもよく、また金属酸化物共沈体からなる単一粒子の表面を完全に被覆した連続層を形成しなるものでも、表面修飾剤が不連続的に存在するものでもよい。また、該微粒子に於ける表面修飾層の割合や、厚みは、特に限定されない。しかし、表面修飾層による修飾効果と経済性の観点から、金属酸化物（亜鉛とIII B族、IVB族金属を金属成分とする酸化物）に対する表面修飾層の割合が、重量比で0.01～1であることが好ましい。また、表面修飾微粒子の平均粒子径、形状などは特に限定されない。しかし、後述する透明な紫外線・赤外線カットフィルム等の透明性を重要視される用途に於いては、透明性を十分に発揮するためには、粒子径が微細であることと、塗料組成物、樹脂組成物などにおける極めて高い分散性を有することとが要求されるため、平均粒子径が0.005～0.1 $\mu$ m、好ましくは0.005～0.05 $\mu$ mである必要があり、このような性能が求められる用途において本発明の表面修飾微粒子はその性能をいかに発揮することができる。

【0025】なお、本発明の酸化亜鉛系微粒子は溶媒中に分散してなる分散体として使用されることもある。この溶媒分散体も本発明に含まれる。溶媒分散体とは、酸

化亜鉛系微粒子と、溶媒とを少なくとも含み、酸化亜鉛系微粒子が、分散体総量に対する金属酸化物換算で2～70重量%の割合で溶媒中に分散含有されてなるものである。溶媒としては、水、アルコール類、ケトン類、脂肪族及び芳香族のカルボン酸エステル類、エーテル類、エーテルエステル類、脂肪族及び芳香族の炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類のほか、鉱物油、植物油、ワックス油、シリコン油等がある。さらに、これらの溶媒に、他の成分、例えば、塗料用途のバインダーとして用いられている有機系バインダーや無機系バインダー等を含むことがある。上記有機系バインダーとしては、(メタ)アクリル系、塩化ビニル系、塩化ビニリデン系、シリコン系、メラミン系、ウレタン系、スチレン系、アルキド系、フェノール系、エポキシ系、ポリエステル系等の熱可塑性若しくは熱硬化性樹脂；紫外線硬化型アクリル樹脂、紫外線硬化型アクリルシリコン樹脂などの紫外線硬化型樹脂；エチレン-プロピレン共重合ゴム、ポリブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム等の合成ゴム又は天然ゴムがあり、上記無機系バインダーとしては、シリカゾル、アルカリ珪酸塩、シリコンアルコキシド、リン酸塩等がある。

【0026】汎用性の点から好ましい溶媒は、常圧に於ける沸点が40℃～250℃である、アルコール類、脂肪族及び芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、芳香族及び脂肪族カルボン酸エステル類、ケトン類、(環状)エーテル類、エーテルエステル類、水から選ばれる1種または2種以上の混合溶媒である。さらに、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、トルエン、キシレン、ベンゼン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、水、からなる群から選ばれる1種または2種以上の混合溶媒を少なくとも含有する溶媒分散体は、各種塗料系に使用でき、特に好ましい。

【0027】本発明の酸化亜鉛系微粒子は、樹脂の可塑

剤または可塑剤含有溶液中に、分散してなる可塑剤分散体として使用することができる。この可塑剤分散体も本発明に含まれる。可塑剤分散体とは、酸化亜鉛系微粒子と、可塑剤とを少なくとも含み、分散体総量に対する、酸化亜鉛系微粒子と可塑剤との合計重量が50～100wt%，可塑剤に対する酸化亜鉛系微粒子の割合が重量比で0.01～5であるものを意味する。残部は例えば、樹脂および/または溶媒成分である。可塑剤とは、従来公知の樹脂の可塑剤を全て含み、例えば、フタル酸エステル(フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸イソノニル、フタル酸オクチルデシル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ブチルベンジル等)、脂肪酸一塩基酸エステル(オレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸エステル等)、脂肪酸二塩基酸エステル(アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ-n-ヘキシル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アルキル610等のアジピン酸エステル；セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル等のセバシン酸エステル；アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル等のアゼライン酸エステルなど)、リン酸エステル(リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレシルなど)、二価アルコールエステル(ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチラートなど)、オキシ酸エステル(アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチル、ブチルフタルルブチルグリコレート、アセチルクエン酸トリブチルなど)、塩素化パラフィン(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>Cl<sub>17</sub>など)、ポリエステル系可塑剤(ポリプロピレングリコールアジベート、1,3-ブチレングリコールアジベート等、平均分子量が1000～15000で、アジピン酸、フタル酸、アゼライン酸、セバチン酸等の二塩基酸と、グリコール類、グリセリン類および一塩基酸等との共縮合ポリマーなど)、エポキシ系可塑剤(エポキシステアリン酸アルキル、エポキシトリグリセリドなど)、その他(ステアリン酸系可塑剤；塩素化ビフェニル、2-ニトロビフェニル、ジノニルナフタリン；o-トルエンスルホンエチルアミド、ショウ腦、アビエチン酸メチルなど)、などが例示され、いずれか1種または2種以上が使用される。

【0028】中でも、フタル酸エステル系可塑剤、脂肪酸一塩基酸エステル系可塑剤、脂肪酸二塩基酸エステル系可塑剤、リン酸エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤からなる群から選ばれる少なくとも1つが、樹脂、特に塩化ビニル樹脂との相溶性が高く好ましい。上述した可塑剤分散体は、可塑剤本来の目的である、高分子物質の加工性を改良したり、可とう性を付与したりする目的を兼ねて、本発明の酸化亜鉛系微粒子含有樹脂組成物や成形体、あるいは塗料組成物や塗

工品を製造する際に微粒子原料として使用することができる。すなわち、酸化亜鉛系微粒子を含有する塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、メタクリル酸樹脂、アセテートセルロース系、ニトロセルロース系、ポリスチレン系、酢酸ビニル樹脂系、ポリビニルブチラール系等の樹脂組成物、これらを加工してなるシート、フィルム等の成形体、あるいはこれらの樹脂成分をバインダー成分とした塗料組成物および該塗料組成物を成膜してなる塗工品を製造する際に、微粒子および可塑剤原料の一部または全部として使用することができる。また、リン酸エステル系可塑剤を含む可塑剤分散体は上述した樹脂成形体や塗工品に難燃性も同時に付与できるものである。

【0029】また、従来より、ポリエステルフィルム、ポリカーボネート樹脂、メタクリル樹脂等のフィルムまたはシート、板、ジエチレングリコールビスアリカーボネートレンズ等の表面硬度、耐摩耗性を向上する目的で開発あるいは使用されてきた、あるいはガラスと同等もしくはそれに近い表面硬度、耐擦傷性を有する膜を与える、いわゆるハードコート剤と称される材料、あるいは同目的で本発明者らが合成したもの（例えば、後述する実施例II-11の混合物（x））をバインダー成分、溶媒やビヒクルなどの分散媒成分として使用することもできる。しかも、本発明の微粒子は主成分が金属酸化物結晶であるために、これらのハードコート剤と組み合わせることにより、透明で紫外線、赤外線を遮断し且つ耐摩耗性に優れた膜を容易に得ることができる。

【0030】以下に、本発明にかかる酸化亜鉛系微粒子の製造方法を説明する。本発明にかかる酸化亜鉛系微粒子の製造方法は、亜鉛源とモノカルボン酸を、少なくともアルコールからなる媒体中で、かつ、IIIB族金属元素とIVB族金属元素からなる群のうちから選ばれた少なくとも1種の添加元素を含む化合物の共存下で100℃以上の温度に保持することにより微粒子を生成させると言う方法である。この場合、例えば、IIIB族金属元素としては前述したものが例示され、これらの添加元素のうち、インジウム及び／又はアルミニウムが好ましいことも同様である。

【0031】本発明の酸化亜鉛系微粒子の製法は、具体的には、例えば、亜鉛源とモノカルボン酸とを含む第1の混合物を作る第1の工程と、上記第1の混合物を、少なくともアルコールからなる媒体に混合して第2の混合物を作る第2の工程と、上記第2の混合物を100℃以上の温度に保持する第3の工程とを備え、上記第1、第2及び第3の工程のうちのいずれかの工程で、第1及び／又は第2の混合物に、IIIB族金属元素とIVB族金属元素からなる群から選ばれた少なくとも1種の添加元素を含む化合物を添加混合するようにする。このとき、添加元素を含む化合物はそれ単独を添加しても良いが、少なくともアルコールを含む媒体に溶解して添加するよう

にしても良い。前記第1の工程では、亜鉛源を、モノカルボン酸を水に溶解した混合溶媒に溶解するようにすることが好ましい。

【0032】本発明にかかる酸化亜鉛系微粒子の製造方法には、亜鉛源とモノカルボン酸を水に混合してなる混合物を、100℃以上に加熱した、少なくともアルコールからなる媒体に添加混合することにより、前記水及び／又はモノカルボン酸の少なくとも一部を蒸発除去する工程を含ませるようにするのが好ましい。亜鉛源とモノカルボン酸は水に溶解させて使用するのが良いのであるが、微粒子の結晶性が損なわれることを防ぎ、かつ、2次凝集を防止して微粒子の寸法、形状の均一性を得るためには、水やモノカルボン酸をなるべく系外に除去するのが良いからである。なお、混合物の加熱媒体への添加中にも微粒子の生成が起きることもあるが、通常はそののち反応系を100℃以上の温度に保持し続けることにより生成が起きる。この間にも水やモノカルボン酸の蒸発除去が起きるのが普通である。

【0033】本発明の酸化亜鉛系微粒子の製法では、前記亜鉛源は例えば酸化亜鉛、水酸化亜鉛及び酢酸亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種である。本発明の酸化亜鉛系微粒子の製法では、前記モノカルボン酸が、常圧下の沸点が200℃以下の飽和脂肪酸であることが好ましい。本発明の酸化亜鉛系微粒子の製法では、亜鉛源とモノカルボン酸を、少なくともアルコールからなる媒体中で、かつ、IIIB族金属元素とIVB族金属元素からなる群のうちから選ばれた少なくとも1種の添加元素を含む化合物の共存下で100℃以上の温度に保持する際に、この系に、①ポリマーを共存させたり、②分子中にカルボキシル基、アミノ基、4級アンモニオ基、アミド基、イミド結合、アルコール性及び／又はフェノール性的水酸基、カルボン酸エステル結合、ウレタン基、ウレタン結合、ウレイド基、ウレイレン結合、イソシアネート基、エポキシ基、リン酸基、金属水酸基、金属アルコキシ基及びスルホン酸基からなる群のうちから選ばれた少なくとも1種の原子団を1個又は2個以上有し、分子量が1000未満の添加化合物を共存させたり、③二酸化炭素及び／又は炭酸源を共存させたり、④乳酸源を共存させたりすることがある。

【0034】表面修飾微粒子は、任意の製法によって得られた酸化亜鉛系微粒子を、表面修飾剤と適当な条件下で混合させることにより製造され、表面修飾剤、表面修飾する方法（以下、表面修飾法）は特に限定されず、表面修飾の目的によって表面修飾剤の種類、量、および表面修飾法を適宜選択すればよい。上記①～④等々に示した、特にポリマーや特定の原子団を持った化合物は、微粒子の表面を制御する、いわゆる表面修飾剤としても有効に作用し得るものである。本発明の方法に従えば、微粒子の形態、大きさ、高次構造等を制御し、尚且つ、微粒子表面の組成や性質を制御できるというメリットはあ

る。

【0035】しかし、表面を改質し、極性の低い炭化水素溶媒への分散性や樹脂との親和性などを向上させる目的で、あるいは、2次凝集している微粒子を単一粒子に分散化する目的で表面修飾を行う場合は、上述の如く、その方法は特に限定されない。系を100℃以上の温度に保持する際に、ポリマーを共存させると、単一粒子がポリマーと複合してなる酸化亜鉛系微粒子が得られる。ポリマーの種類によっては、例えば、ポリマーと複合化していない酸化亜鉛系微粒子の分散液を製造した後に、100℃以上の温度あるいは100℃以下の温度で、ポリマーを添加しても、複合体を生成せしめることは可能であるが、中空体微粒子など高次構造の制御された微粒子を得るためには、上述した「系を100℃以上の温度に保持する際に、ポリマーを共存させる方法」が有効であり、また、該方法が金属酸化物共沈体からなる単一粒子生成と同時に複合化を行える点で経済的な製法である。この場合に使用する好適なポリマーとしては、前記した、アクリル樹脂系ポリマー、アルキド樹脂系ポリマー、アミノ樹脂系ポリマー、ビニル樹脂系ポリマー、エポキシ樹脂系ポリマー、ポリアミド樹脂系ポリマー、ポリイミド樹脂系ポリマー、ポリウレタン樹脂系ポリマー、ポリエステル樹脂系ポリマー、フェノール樹脂系ポリマー、オルガノポリシロキサン系ポリマー、アクリルシリコン樹脂系ポリマー、ポリアルキレングリコール等の他、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系ポリマー、ポリスチレン系ポリマーなどの熱可塑性または熱硬化性樹脂；エチレン-プロピレン共重合ゴム、ポリブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどの合成ゴムや天然ゴム；ポリシロキサン基含有ポリマーがある。

【0036】系を100℃以上の温度に保持する際に、上述した特定の官能基を持つ化合物および／または上述したポリマー等を共存させると、単一粒子の粒子径、形状や、微粒子の粒子径、形状、高次構造などが制御された、表面修飾微粒子の製造が可能となる。系を100℃以上の温度に保持する際に、二酸化炭素及び／又は炭酸源を共存させると、水分散性に優れ、しかも微細（0.05 μm以下）な微粒子が得られやすい。この場合、炭酸源としては、亜鉛原料としてその一部に（塩基性）炭酸亜鉛を使用することで代替することができる。但し、炭酸源の量は亜鉛に対しモル比で0.1～20モル%が適当である。多すぎると炭酸亜鉛の結晶化が阻害されることがあり、加熱処理温度を高くする必要があるからである。炭酸源としては、たとえば、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、尿素などのごとく加熱などにより炭酸イオンまたは炭酸ガスを生成する化合物；炭酸イットリウム、炭酸カドミウム、炭酸銀、炭酸サマリウム、炭酸ジルコニウム、炭酸セリウム、炭酸タリウム、炭酸鉛、炭酸ビスマスなど金属炭酸塩、塩基性炭酸亜

鉛、塩基性炭酸コバルト（II）、塩基性炭酸銅（II）、塩基性炭酸鉛（II）、塩基性炭酸ニッケル（II）等の金属の塩基性炭酸塩等が例示され、それぞれ単独で使われたりまたは2以上併用されたりする。

【0037】酸化亜鉛系微粒子を、金属酸化物の共沈体からなる単一粒子を1次粒子とし、これが集合してなる2次粒子の形で得るための1つの有効な方法としては、系を100℃以上の温度に保持する際に炭酸源を共存させる方法が例示される。本発明に用いられる炭酸源は、乳酸；乳酸アンモニウム、乳酸ナトリウム、乳酸リチウム、乳酸カルシウム、乳酸マグネシウム、乳酸亜鉛、乳酸アルミニウム、乳酸マンガン、乳酸鉄、乳酸ニッケル、乳酸銀等の金属炭酸塩；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル等の、加水分解などにより炭酸を生成しうる炭酸エステル化合物などであり、いずれか1つを単独で使用しても良く、あるいは、2種以上を併用してもよい。

【0038】以下に、本発明の酸化亜鉛系微粒子の用途を説明する。本発明の酸化亜鉛系微粒子は、紫外線からの内容物の保護、紫外線による印刷物など各種材料の退色・変質・劣化の防止、紫外線からの人体の保護などを目的とした紫外線の遮断、冷房時の室内温度上昇の抑制、暖房時に於ける室内の保温等を目的とした赤外線等の遮断などを必要とする種々の分野、さらに静電気障害の防止、プラスチック、紙、布等の導電性付与など帯電防止、導電化などを必要とする種々の分野で有用であり、該微粒子を含有してなる各種分散体、塗料組成物、塗工品、樹脂組成物、樹脂成形体、紙、化粧品などがそれらのいずれかまたは2つ以上の機能を発揮する。

【0039】例えば、食品包装、医薬品包装、化粧品包装、電子材料包装等に使用される各種包装用フィルム・容器、農業用フィルム、温室用フィルム、建材用、自動車用などでの保護フィルム、建造物、自動車、高温炉等の窓材に使用可能な粘着フィルム、接着フィルムあるいは塗料、衣服や帽子等衣料用の涼感性あるいは保温性に優れる繊維製品、サングラス等の眼鏡レンズ用保護膜材料、傘、サンルーフ、化粧品などに本発明の酸化亜鉛系微粒子を利用することにより、紫外線、赤外線を有効に遮断することができる。同時に帯電防止性を付与することもできる。また、ステルスパーコーター等パーコータ材料にも有用な塗料、フィルム等にも本発明の酸化亜鉛系微粒子を含有させることもできる。さらに、クリーンルームや自動車等の車両用窓、衣料、各種CRT、LCD等の各種ディスプレイの画面、タッチパネル等の帯電防止化、ファクシミリ用記録紙等の静電記録紙等の導電化などにも、本発明の酸化亜鉛系微粒子を含有する、成膜材料、フィルム、紙など種々の形態で利用できる。

【0040】また、本発明の酸化亜鉛系微粒子は、太陽電池、各種ディスプレイ、タッチパネル、光学素子、光学センサーなどで使用される透明導電膜を形成するため

の塗料の成分として、あるいは、スパッタリング用焼結体原料微粒子としても有用である。本発明の塗料組成物は、前記本発明の酸化亜鉛系微粒子と、この酸化亜鉛系微粒子を結合する被膜を形成しうるバインダー成分とを、これら両者の固形分合計重量に対して、上記酸化亜鉛系微粒子0.1～99重量%、前記バインダー成分1～99.9重量%の割合で含むものである。この場合、前記酸化亜鉛系微粒子と前記バインダー成分の固形分合計重量が1～80重量%であり、残部が溶媒であることがある。

【0041】本発明の塗装品は、任意の基材とその表面に形成された塗膜とを備え、この塗膜は、前記本発明の酸化亜鉛系微粒子と、この酸化亜鉛系微粒子を結合するバインダー成分とを、これら両者の合計重量に対して、上記酸化亜鉛系微粒子0.1～99重量%、前記バインダー成分1～99.9重量%の割合で含むものであり、通常は、樹脂成形品、ガラスおよび紙からなる群のうちから選ばれた1つ基材とその表面に形成された塗膜とを備え、この塗膜は、前記本発明の酸化亜鉛系微粒子と、この酸化亜鉛系微粒子を結合するバインダー成分とを、これら両者の合計重量に対して、上記酸化亜鉛系微粒子0.1～99重量%、前記バインダー成分1～99.9重量%の割合で含むものである。この場合、前記樹脂成形品は、例えば、板、シート、フィルムおよび繊維からなる群から選ばれる少なくとも1つである。

【0042】本発明の樹脂組成物は、前記本発明の酸化亜鉛系微粒子と、この酸化亜鉛系微粒子が分散された連続相を形成しうる樹脂とを、これら両者の固形分合計重量に対して、上記酸化亜鉛系微粒子0.1～99重量%、上記樹脂1～99.9重量%の割合で含むものである。本発明の樹脂成形品は、上記本発明の樹脂組成物を、板、シート、フィルムおよび繊維からなる群のうちから選ばれたいずれかの形状に成形したものである。本発明の紙は、抄造されたパルプと、このパルプ中に分散された前記本発明の酸化亜鉛系微粒子とを備え、上記酸化亜鉛系微粒子の量が上記パルプに対して0.01～50重量%であるものである。本発明の化粧料は、前記本発明の酸化亜鉛系微粒子を0.1重量%以上含有するものである。

【0043】本発明では、微粒子の単一粒子の大きさ(0.05 $\mu$ m以下、好ましくは0.02 $\mu$ m以下)、表面組成、分散状態(分散状態での平均粒子径が0.1 $\mu$ m以下、好ましくは0.05 $\mu$ m以下)の制御された酸化亜鉛系微粒子を使用し、塗料組成物における組成、あるいは樹脂組成物に於ける組成を選択することにより、透明な膜を設けた塗工品、透明な樹脂成形品を得ることができる。本発明でいう“透明”とは、以下のように定義される。塗工品については、本発明の酸化亜鉛系微粒子を含有する塗料組成物を基材に成膜して得られた塗工品の可視光透過率(可視光透過率は、可視光に対す

る全光線透過率である。以下同じ)と基材の可視光透過率との差が、10%以下:

$-10\% \leq (\text{基材の可視光透過率}) - (\text{塗工品の可視光透過率}) \leq 10\%$

好ましくは5%以下:

$-5\% \leq (\text{基材の可視光透過率}) - (\text{塗工品の可視光透過率}) \leq 5\%$

特に好ましくは3%以下:

$-3\% \leq (\text{基材の可視光透過率}) - (\text{塗工品の可視光透過率}) \leq 3\%$

であり、塗工品のヘイズ(ヘイズは、可視光に対するヘイズである。以下同じ)と基材のヘイズとの差が、10%以下:

$-10\% \leq (\text{塗工品のヘイズ}) - (\text{基材のヘイズ}) \leq 10\%$

好ましくは3%以下:

$-3\% \leq (\text{塗工品のヘイズ}) - (\text{基材のヘイズ}) \leq 3\%$

特に好ましくは1%以下:

$-1\% \leq (\text{塗工品のヘイズ}) - (\text{基材のヘイズ}) \leq 1\%$

である。【0044】さらに、上記に加えて、基材が、板、シート、フィルム状の樹脂成形体あるいはガラスである場合、塗工品の可視光透過率が80%以上、ヘイズが10%以下であることが好ましく、可視光透過率が85%以上、ヘイズが5%以下であることが更に好ましい。樹脂組成物、成形品については、本発明の酸化亜鉛系微粒子を含有する樹脂組成物を成形して得られた成形品の可視光透過率と、該微粒子を含有しない以外は同様にして製造された成形品の可視光透過率との差が、10%以下:

$-10\% \leq (\text{微粒子無しの成形品の可視光透過率}) - (\text{微粒子含有成形品の可視光透過率}) \leq 10\%$

好ましくは5%以下:

$-5\% \leq (\text{微粒子無しの成形品の可視光透過率}) - (\text{微粒子含有成形品の可視光透過率}) \leq 5\%$

特に好ましくは3%以下:

$-3\% \leq (\text{微粒子無しの成形品の可視光透過率}) - (\text{微粒子含有成形品の可視光透過率}) \leq 3\%$

であり、微粒子含有成形品のヘイズと微粒子無しの成形品のヘイズとの差が、10%以下:

$-10\% \leq (\text{微粒子含有成形品のヘイズ}) - (\text{微粒子無しの成形品のヘイズ}) \leq 10\%$

好ましくは3%以下:

$-3\% \leq (\text{微粒子含有成形品のヘイズ}) - (\text{微粒子無しの成形品のヘイズ}) \leq 3\%$

特に好ましくは1%以下:

$-1\% \leq (\text{微粒子含有成形品のヘイズ}) - (\text{微粒子無しの成形品のヘイズ}) \leq 1\%$

である。しかも、微粒子含有成形品の可視光透過率が80%以上、ヘイズが10%以下、更に好ましくは可視光透過率が85%以上、ヘイズが5%以下を満足するもの

は、透明性に優れる樹脂成形品として有用であり、本発明で容易に得られる。

#### 【0045】

【発明の実施形態】本発明の酸化亜鉛系微粒子では、前記金属酸化物共沈体の単一粒子である場合には、単一粒子は、全体に均一に分散していてもよいが、部分的に凝集していてもよい。特に、単一粒子が1次粒子として凝集して2次粒子の外殻を構成している場合には、2次粒子が複層構造を有するので、2次粒子表面における光の散乱（これは、従来の無機透明微粒子表面における光の散乱に相当する）に加えて、2次粒子粒子中での1次粒子表面における光の散乱と、2次粒子中での外殻と内殻との界面における光の散乱とが起り、高い光透過性を有しながら、高い拡散性を発揮する。単一粒子が凝集して構成された外殻の厚みは特に限定はないが、2次粒子の数平均粒子径の値に対して、好ましくは0.1~0.4である。前記範囲を下回ると酸化亜鉛系微粒子の機械的強度が低下するおそれがあり、前記範囲を上回ると複層構造を有することによる上記効果が十分発揮されないおそれがある。

【0046】1次粒子の形状および大きさは特に限定されないが、2次粒子よりも小さくしなければならない。たとえば、2次粒子が0.1~10 $\mu$ m（好ましくは0.1~2 $\mu$ m）の数平均粒子径を有するときには、1次粒子の数平均粒子径は、0.001~0.1 $\mu$ mであり、2次粒子の数平均粒子径に対して1/10~1/1000である。1次粒子の数平均粒子径が前記範囲を下回ると酸化亜鉛系微粒子の紫外線遮蔽能が低下するおそれがあり、前記範囲を上回ると光透過性が低下するおそれがある。1次粒子の数平均粒子径の、2次粒子の数平均粒子径に対する比率が前記範囲を下回ると2次粒子の紫外線遮蔽能が低下するおそれがあり、前記範囲を上回ると2次粒子が実用上十分な機械的強度を持たなかったり、凝集効果が十分に発揮されなかったりするおそれがある。

【0047】また、2次粒子が1次粒子間に細孔を多数有する場合、さらに中空である場合には、多孔質微粒子またはマイクロカプセルとしての機能、たとえば、吸油能、吸湿能、有害金属イオンの吸着能、有毒ガス・悪臭などの吸収能などの吸着分離、除去、捕集機能；断熱性、遮音性等の熱や音の遮蔽機能（断熱フィルター、遮音フィルター）；金属イオン、酵素・菌固定等の固定化機能（触媒担体、クロマトグラフィー充填剤など）；軽量性；内部に保持した液体、香料などの徐放機能を持つようになる。本発明の酸化亜鉛系微粒子が、単一粒子とポリマーとが複合してなるもの（複合粒子）について述べる。まず、金属酸化物共沈体からなる単一粒子がポリマーと複合してなり、実質的に単一粒子として挙動するものがある。これには、ポリマーが表面修飾層を形成してなる表面修飾微粒子が含まれる。この場合、個々の表面

修飾微粒子の平均粒子径が0.1 $\mu$ m以下、好ましくは0.05 $\mu$ m以下のものは、透明な塗膜を有する塗工品または透明な樹脂成形品を得るために特に有用である。次に、単一粒子が凝集し局在化して外殻を構成しているときには、ポリマーは、外殻にのみ、内殻にのみ、または、外殻と内殻との両方にそれぞれ含まれていてもよい。しかし、ポリマーも外殻にのみ含まれていて、酸化亜鉛系微粒子が中空であることが好ましい。酸化亜鉛系微粒子が中空であるときには、光拡散機能がより高くなる。この場合、1次粒子の形状および大きさは特に限定されないが、複合粒子よりも小さくなければならない。たとえば、複合粒子が0.1~10 $\mu$ m（好ましくは0.1~2 $\mu$ m）の数平均粒子径を有するときには、1次粒子の数平均粒子径は、0.001~0.1 $\mu$ mであり、複合粒子の数平均粒子径に対して1/10~1/10000である。1次粒子の数平均粒子径が前記範囲を下回ると酸化亜鉛系微粒子の紫外線遮蔽能が低下するおそれがあり、前記範囲を上回ると光透過性が低下するおそれがある。1次粒子の数平均粒子径の、複合粒子の数平均粒子径に対する比率が前記範囲を下回ると複合粒子の紫外線遮蔽能が低下するおそれがあり、前記範囲を上回ると複合粒子が実用上十分な機械的強度を持たなかったり、複合効果が十分に発揮されなかったりするおそれがある。ポリマーが外殻に存在し1次粒子（単一粒子）または2次粒子表層を覆う場合には、酸化亜鉛系微粒子は、分散性に優れ、組成物としたときのマトリックスポリマーとの結着性がさらに高まる。

【0048】本発明の酸化亜鉛系微粒子に含まれるポリマーは、特に限定はないが、たとえば、重量平均分子量1000~100万のものであり、一般にオリゴマー、プレポリマー等と称されているものも含まれる。このようなポリマーは、混合物（n）、混合物（m）、あるいは、酸化亜鉛系微粒子を析出させるための加熱過程において、溶解しやすいか、または、できるだけ微細な状態で乳化または懸濁しやすいので、粒子径の揃った（粒子径の変動係数が30%以下である）、粒子形状の均一な酸化亜鉛系微粒子が得られやすい。本発明の酸化亜鉛系微粒子に含まれるポリマーは、たとえば、次の(1)~(14)の樹脂群から選ばれる少なくとも1つの樹脂である。これらの樹脂を使用した場合は、たとえば平均粒子径0.001~10 $\mu$ mの酸化亜鉛系微粒子が得られやすい。

#### 【0049】(1) アクリル樹脂系ポリマー

①アクリル酸エステル・メタクリル酸エステルなどの（メタ）アクリル系モノマーの単独重合体・共重合体；マレイン酸エステル、イタコン酸エステル系モノマー、スチレン・p-クロルスチレン・ビニルトルエン・酢酸ビニル・塩化ビニル・ビニルメチルエーテル・ビニルブチラール等のビニル系モノマー、エチレン・プロピレン等のオレフィン類、ブタジエン等のジエン類、トリエン

類など、(メタ)アクリル系モノマー以外の官能基を持たない重合性モノマーと、前記(メタ)アクリル系モノマーとの共重合体などの、熱可塑性アクリル樹脂、その変性物、その誘導体(置換基を導入したものなど)など、②アクリル酸・メタクリル酸・アクリルアミド・メタクリルアミド・アクリロニトリル・メタクリロニトリル・(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル・(メタ)アクリル酸グリシジルエステル・(メタ)アクリル酸のアミノアルキルエステルなど、官能基を有する重合性モノマーと、前記(メタ)アクリル系モノマーとの共重合体；前記官能基を有する重合性モノマーと、前記(メタ)アクリル系モノマーと、前記官能基を持たない重合性モノマーとの共重合体などの、熱硬化性アクリル樹脂、その変性物、その誘導体(置換基を導入したもの、官能基が中和されたものなど)、及び紫外線硬化型アクリル樹脂など。

#### 【0050】(2) アルキド樹脂系ポリマー

無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、安息香酸、ロジン、アジピン酸、無水マレイン酸、コハク酸、セバチン酸、無水フマル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの多塩基酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、水添ビスフェノールA等の多価アルコールとの重縮合物(オイルフリーアルキド樹脂)；前記重縮合物を油脂(たとえば脂肪酸)などで変性した変性物(アルキド樹脂)；前記重縮合物や変性物を、ロジンなどの天然樹脂、フェノール樹脂・エポキシ樹脂・ウレタン樹脂・シリコン樹脂・アミノ樹脂などの合成樹脂、上記(1)に記載したモノマーなどで変性した変性物(ロジン変性アルキド樹脂、フェノール変性アルキド樹脂、エポキシ変性アルキド樹脂、スチレン化アルキド樹脂、アクリル化アルキド樹脂、ウレタン変性アルキド樹脂、シリコン変性アルキド樹脂、アミノ樹脂変性アルキド樹脂などの変性アルキド樹脂)；前記重縮合物、前記アルキド樹脂、前記変性アルキド樹脂の誘導体(カルボキシル基などの官能基の一部または全部を中和したもの、置換基を導入したものなど)。

#### 【0051】(3) アミノ樹脂系ポリマー

メラミンホルムアルデヒド樹脂、ブチル化メラミン樹脂、メチル化メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂などのメラミン樹脂；尿素ホルムアルデヒド樹脂、ブチル化尿素樹脂、ブチル化尿素メラミン樹脂などの尿素樹脂；メラミン樹脂や尿素樹脂を用いて上記(2)のアルキド樹脂を共縮合反応で変性したアミノ樹脂変性アルキド樹脂；前記メラミン樹脂、前記尿素樹脂、前記アミノ樹脂変性アルキド樹脂の変性物(たとえば、メチル化メチロ

ールメラミン、メチロールメラミン初期縮合物と多価アルコールとの付加物、メラミンまたは尿素と多価アミンとの縮合物、親水性基を導入したブチル化メラミン、親水性基を導入したベンゾグアナミンなどを用いたアミノ樹脂)など。

#### 【0052】(4) ビニル樹脂系ポリマー

塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニリデン、ビニルブチラール、スチレン、p-クロルスチレン、ビニルトルエンなどのビニル系モノマーの単重合体・共重合体(ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、変性エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリスチレンなど)；ビニル系モノマーと、エチレン・プロピレンなどのオレフィン類、ブタジエン等のジエン類、トリエン類等の他の不飽和モノマーとの共重合体；ビニル系モノマーと、前記(メタ)アクリル系モノマーおよび/または他の不飽和モノマーとの共重合体；それらの重合体の誘導体。

#### 【0053】(5) エポキシ樹脂系ポリマー

ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂(ビスフェノールA型エポキシ樹脂の高分子量(分子量 $\geq 30,000$ )型樹脂)、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；グリシジルエステル型エポキシ樹脂；グリシジリアミン型エポキシ樹脂；エポキシ化ポリブタジエン；これらのエポキシ樹脂を、エポキシ基と架橋反応し得る、アミノ基、カルボキシル基、アミド基、チオール基などの活性水素を有する化合物および/または(ブレ)ポリマー(脂肪族(ポリ)アミン、芳香族(ポリ)アミン、ジエチルアミノプロピルアミン、脂環式アミン、ポリメルカプタンなど)と反応させたポリマーなど。

#### 【0054】(6) ポリアミド樹脂系ポリマー

ジアミンとジカルボン酸との重縮合により得られるナイロン樹脂(たとえばナイロン66)、ラクタムの開環重合により得られるナイロン樹脂(たとえばナイロン6)、アミノ酸の重縮合により得られるポリペプチド(たとえば、ポリグリシン、ポリ( $\alpha$ -L-アラニン)など)、植物油脂肪酸の重合体である重合脂肪酸(ダイマー酸)に代表されるポリカルボン酸とエチレンジアミン・ジエチレンポリアミンなどのポリアミンとを脱水縮合して得られる、アミノ基があってもよいポリアミンのアミド誘導体など。

#### 【0055】(7) ポリイミド樹脂系ポリマー

ピロメリット酸無水物等のテトラカルボン酸の二無水物と芳香族ジアミンとの重縮合反応、ビスヘキサメチレン

10

20

30

40

50

マレイミドなどのビスマレイミドとビスシクロペンタジエニル化合物・2, 5-ジメチル-3, 4-ジフェニルシクロペンタジエノン等とのディールス-アルダー (Diels-Alder) 重合反応などによって得られるポリイミド系ポリマーなど。

#### (8) ポリウレタン樹脂系ポリマー

分子中にウレタン結合を有する樹脂であればよく、たとえば、アルキド樹脂中に二塩基酸をジイソシアネートに置換したもの；メタクリル酸ヒドロキシエステルのように水酸基を有する（メタ）アクリル系モノマーを含むモノマーを重合したアクリル系ポリマーとイソシアネート化合物とを反応させてなるポリマー；二塩基酸と過剰の多価アルコールとからなるポリエステル系ポリマーとイソシアネート化合物とを反応させてなるポリマー；多価アルコールにプロピレンオキシドやエチレンオキシドを付加重合させたポリアルキレングリコールにイソシアネート化合物を反応させてなるポリマー；水酸基を有するエポキシ系樹脂にイソシアネート化合物を反応させてなるポリマー；湿気硬化型ポリウレタン樹脂、加熱硬化型ポリウレタン樹脂、触媒硬化型ポリウレタン樹脂などのごとく従来より塗料用に使用されているポリウレタン樹脂；フェニルグリシジルエーテルアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンブレポリマー・フェニルグリシジルエーテルアクリレートイソホロンジイソシアネートウレタンブレポリマー・フェニルグリシジルエーテルアクリレートトリレンジイソシアネートウレタンブレポリマー・グリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンブレポリマー・グリセリンジメタクリレートイソホロンジイソシアネートウレタンブレポリマー・ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンブレポリマー・ペンタエリスリトールトリアクリレートイソホロンジイソシアネートウレタンブレポリマー・ペンタエリスリトールトリアクリレートトリレンジイソシアネートウレタンブレポリマーなどのウレタン結合を含有し、重合可能な二重結合を有するブレポリマー、これらのブレポリマーの単独重合体・共重合体、これらのブレポリマーと他の重合性モノマー（たとえば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミドなどの（メタ）アクリル系モノマー；マレイン酸、マレイン酸エステル、スチレン、p-クロルスチレン、ビニルトルエンなどのスチレン系モノマー；エチレン、プロピレンなどのオレフィン類；ブタジエンなどのジエンまたはトリエン類；酢酸ビニル、塩化ビニル、ビニルメチルエーテル、ビニルアルコール、ビニルブチラールなどのビニル系モノマー）との共重合体；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネートと（メタ）アクリル酸または（メタ）アクリル酸オリゴマー等との反応により得られるウレタンアクリレートポリ

マーなど。

#### [0056] (9) ポリエステル樹脂系ポリマー

エチレングリコール・ジエチレングリコール・プロピレングリコール・ジプロピレングリコール・1, 3-ブタンジオール・1, 6-ヘキサジオール・ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、ハイドロキノン・レゾルシン等の芳香族ジオール、ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコールなどからなる群から選ばれる少なくとも1つのグリコールと、（無水）フタル酸・イソフタル酸・テレフタル酸・ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸・セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸、（無水）マレイン酸・フマル酸等の不飽和ジカルボン酸などからなる群から選ばれる少なくとも1つのジカルボン酸とを重縮合して得られる、飽和または不飽和のポリエステル系ポリマー；不飽和ポリエステルをスチレン、（メタ）アクリル酸エステル等の重合性モノマー等と重合反応させてなるポリマーなど。

#### [0057] (10) フェノール樹脂系ポリマー

フェノール、アルキル置換フェノール、アリル置換フェノール、ビスフェノールAなどのフェノールとホルムアルデヒドとを重縮合して得られる、一般にノボラック型、レゾール型と言われるフェノール樹脂、および、これらのフェノール樹脂を変性したり置換したりした誘導体など。

#### (11) オルガノポリシロキサン系ポリマー

シロキサン結合を骨格として有し、シロキサン結合中のケイ素原子に直接結合した炭素原子を含む有機基（たとえばアルキル基など）を有するポリマー（たとえば、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサンなどのポリアルキルシロキサン等）；これらのポリマー中の有機基の一部が酸素原子を介してケイ素原子に結合したもの、これらのポリマー中の有機基の一部を変性した変性シリコーン（たとえば、アルキド変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、ポリエステル変性シリコーン、アクリル変性シリコーン、ウレタン変性シリコーンなど）など。

#### [0058] (12) アクリルシリコーン樹脂系ポリマー

メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のごとく重合性二重結合を有する有機ケイ素化合物とアクリル系モノマーなどの不飽和モノマーとを共重合して得られるポリマー（たとえば、アルコキシシリル基を含むアクリル系共重合体）など。

#### (13) フッ素樹脂系ポリマー

フッ化エチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニルなど、フッ素を含有する重合性モノマーの単独重合体・共重合体、フッ素を含有する重合性モノマーと、他のビニル系、オレフィン系、アクリル系などの重合性モノマーとの共重合体など。

## 【0059】(14)その他樹脂系ポリマー

キシレン樹脂、石油樹脂、ケトン樹脂、液状ポリブタジエン、ロジン変性マレイン酸樹脂、クマロン樹脂など従来公知の樹脂、およびこれらの樹脂の誘導体など。好ましいポリマーは、1個以上の極性の原子団を有するものである。このポリマーと金属酸化物共沈体からなる単一粒子とが複合したときには、耐溶剤性・耐薬品性などの化学的安定性に優れ（該微粒子が中空体粒子または集合体粒子などの場合には、さらに圧縮強度などの機械的特性にも優れ）、しかも、微細な（平均粒子径0.001~0.1μm）単一粒子が得られやすく粒子径の揃った（粒子径の変動係数が30%以下である）、粒子形状が均一な酸化亜鉛系微粒子が得られやすい。好ましい極性の原子団は、カルボキシル基、アミノ基（1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、イミノ基、イミノ結合）、4級アンモニオ基、アミド基、イミド結合、水酸基（アルコール性、フェノール性）、カルボン酸エステル結合、ウレタン基、ウレタン結合、ウレイド基、ウレイン結合、イソシアネート基、エポキシ基、リン酸基、金属水酸基、金属アルコキシ基およびスルホン酸基からなる群から選ばれる少なくとも1つである。

【0060】1個以上のカルボキシル基を有するポリマーとしては、たとえば、（メタ）アクリル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸等のカルボキシル基含有重合性モノマーの単独重合体・共重合体；前記カルボキシル基含有重合性モノマーと、（メタ）アクリル酸エステル・（メタ）アクリルアミド・（メタ）アクリロニトリルの（メタ）アクリル系モノマー、 $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチルなどの（メタ）アクリル系モノマー置換体、マレイン酸エステル、スチレン・p-クロルスチレン・ビニルトルエン等のスチレン系モノマー、エチレン・プロピレン等のオレフィン類、ブタジエン等のジエンまたはトリエン類、酢酸ビニル・塩化ビニル・ビニルメチルエーテル・ビニルブチラール・ビニルアルコール等のビニル系モノマー、ビニルトリメトキシシラン・メタクリロキシトリメトキシシラン等の重合性有機ケイ素化合物などの重合性モノマーとの共重合体；前記アルキド樹脂系ポリマー、ポリエステル樹脂系ポリマーのうちの、末端または側鎖などにカルボキシル基を有するポリマー；末端または側鎖などにカルボキシプロピルなどを有するポリジメチルシロキサンなどのごとく末端および/または側鎖にカルボキシル基を含有するカルボキシル変性オルガノポリシロキサン系ポリマーなどが例示される。

【0061】1個以上のアミノ基および/または4級アンモニオ基を有するポリマーとしては、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、イミノ基、イミノ結合および4級アンモニオ基からなる群から選ばれる少なくとも

も1つを1個以上有するポリマーであればよく、たとえば、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、4-ビニルピリジン、p-アミノスチレン、3-ビニルアニリン、4-ビニルイミダゾール、ビニルピロール、ジメチルジアルキルアンモニウムクロライド等のアミノ基、イミノ基、アンモニオ基含有重合性モノマーの単独重合体・共重合体；これらのモノマーと、（メタ）アクリル酸・（メタ）アクリル酸エステル・（メタ）アクリルアミド・（メタ）アクリロニトリルの（メタ）アクリル系モノマー、 $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチルなどの（メタ）アクリル系モノマー置換体、マレイン酸、マレイン酸エステル、スチレン・p-クロルスチレン・ビニルトルエン等のスチレン系モノマー、エチレン・プロピレン等のオレフィン類、ブタジエン等のジエンまたはトリエン類、酢酸ビニル・塩化ビニル・ビニルメチルエーテル・ビニルブチラール・ビニルアルコール等のビニル系モノマー、ビニルトリメトキシシラン・メタクリロキシトリメトキシシラン等の重合性有機ケイ素化合物などの重合性モノマーとの共重合体；前記ポリアミド樹脂系ポリマーのうちのアミノ基を有するポリマー；前記アミノ樹脂系ポリマー；末端または側鎖にジメチルアミノ基あるいはアミノプロピル基などを有するポリジメチルシロキサンなどのごとく、末端および/または側鎖にアミノ基を有するアミノ変性オルガノポリシロキサン系ポリマー；ポリエチレンイミン、ポリプロピレンイミン等のアルキレンイミンの重合体；ピロリジン、ピペリジン等の重合体；ハロゲン化ポリジアリルアンモニウム；アイオネン系化合物；キトサン；テトラメチルボルフィン、テトラフェニルボルフィン等のボルフィン類などが例示される。

【0062】1個以上のアミド基を有するポリマーとしては、たとえば、（メタ）アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のアミド基含有重合性モノマーの単独重合体・共重合体；これらのモノマーと、（メタ）アクリル酸・（メタ）アクリル酸エステル・（メタ）アクリロニトリルの（メタ）アクリル系モノマー、 $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチルなどの（メタ）アクリル系モノマー置換体、マレイン酸、マレイン酸エステル、スチレン・p-クロルスチレン・ビニルトルエン等のスチレン系モノマー、エチレン・プロピレン等のオレフィン類、ブタジエン等のジエンまたはトリエン類、酢酸ビニル・塩化ビニル・ビニルメチルエーテル・ビニルブチラール・ビニルアルコール等のビニル系モノマー、ビニルトリメトキシシラン・メタクリロキシトリメトキシシラン等の重合性有機ケイ素化合物などの重合性モノマーとの共重合体；前記ポリアミド樹脂系ポリマー；末端および/または側鎖にアミド基を含有するアミド変性オルガノポリシロキサン系ポリマーなどが例示される。

【0063】1個以上のイミド結合を有するポリマーと

しては、たとえば、前記ポリイミド樹脂系ポリマーなどが例示される。1個以上のアルコール性水酸基を有するポリマーとしては、たとえば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセリンジメタクリレート、グリセロールモノメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、ペンタエリスリトールトリアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、ビスフェノールA-ジエポキシ(メタ)アクリル酸付加物、ビニルアルコール等の水酸基含有重合性モノマーの単独重合体・共重合体；これらのモノマーと、(メタ)アクリル酸・(メタ)アクリル酸エステル・(メタ)アクリロニトリル・(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル系モノマー、 $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチルなどの(メタ)アクリル系モノマー置換体、マレイン酸、マレイン酸エステル、スチレン・p-クロルスチレン・ビニルトルエン等のスチレン系モノマー、エチレン・プロピレン等のオレフィン類、ブタジエン等のジエンまたはトリエン類、酢酸ビニル・塩化ビニル・ビニルメチルエーテル・ビニルブチラール等のビニル系モノマー、ビニルトリメトキシシラン・メタクリロキシトリメトキシシラン等の重合性有機ケイ素化合物などの重合性モノマーとの共重合体；ヒドロキシプロピルセルロース・メチルセルロース・ヒドロキシエチルメチルセルロース等のセルロース系ポリマー；脂肪族ジカルボン酸等の多塩基酸とポリアミンとの縮合反応により得られるポリアミド樹脂系ポリマー；末端がカルビノール、ヒドロキシプロピルとなっているポリジメチルシロキサン、ポリジメチル-ヒドロキシアルキレンオキシドメチルシロキサンなど末端および／または側鎖にアルコール性水酸基を含有するオルガノポリシロキサン系ポリマーなどが例示される。

【0064】1個以上のフェノール性水酸基を有するポリマーとしては、たとえば、前記フェノール樹脂系ポリマーなどが例示される。1個以上のカルボン酸エステル結合を有するポリマーとしては、たとえば、メチルメタクリレート・エチルメタクリレート・ブチルメタクリレート・イソブチルメタクリレート・イソアミルアクリレート・2-エチルヘキシルメタクリレート・イソデシルメタクリレート・n-ラウリル(メタ)アクリレート・ベンジルアクリレート・トリデシルメタクリレート・n-ステアリル(メタ)アクリレート・イソオクチルアクリレート・イソステアリルメタクリレート・ベヘニルメタクリレート・ブトキシエチルアクリレート・メトキシジエチレングリコールメタクリレート・n-ブトキシエチルメタクリレート・2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート・メトキシジエチレングリコールアクリレート・メトキシポリエチレングリコールメタクリレート・

シクロヘキシルメタクリレート・テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート・イソボルニル(メタ)アクリレート・ベンジルメタクリレート・エチレングリコールジメタクリレート・ジエチレングリコールジメタクリレート・1,4-ブタンジオールジメタクリレート・1,6-ヘキサジオールジメタクリレート・トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート・グリセリンジメタクリレート・トリプロポエチルメタクリレート・ペンタエリスリトールトリアクリレート・ペンタエリスリトールテトラアクリレート・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート・ネオペンチルグリコールアクリル安息香酸エステル・3-アクリロイルオキシグリセリンモノメタクリレート・プロピレンオキシド変成ビスフェノールAジアクリレート・水添ジシクロペンタジエニルジアクリレート・パーフロロオクチルエチルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類、マレイン酸メチル・マレイン酸ブチルなどのマレイン酸エステル類、酢酸ビニル、メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどのカルボン酸エステル含有重合性モノマーの単独重合体・共重合体；これらのモノマーと、他のモノマー(メタ)アクリル酸・(メタ)アクリロニトリル・(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル系モノマー、マレイン酸、スチレン・p-クロルスチレン・ビニルトルエン等のスチレン系モノマー、エチレン・プロピレン等のオレフィン類、ブタジエン等のジエンまたはトリエン類、塩化ビニル・ビニルメチルエーテル・ビニルアルコール・ビニルブチラール等のビニル系モノマー、ビニルトリメトキシシラン等の重合性有機ケイ素化合物などの重合性モノマーとの共重合体；前記ポリエステル樹脂系ポリマー；末端がアセトキシ、ステアリロキシ等のポリジメチルシロキサンなど末端および／または側鎖にエステル結合を含有するオルガノポリシロキサン系ポリマーなどが例示される。

【0065】1個以上のウレタン基および／またはウレタン結合を有するポリマーとしては、たとえば、前記ポリウレタン樹脂系ポリマーなどが例示される。1個以上のウレイド基および／またはウレイレン結合を有するポリマーとしては、たとえば、ノナメチレンジアミンと尿素との重縮合反応で得られるポリ尿素などが例示される。1個以上のイソシアネート基を有するポリマーとしては、たとえば、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート；ポリオール変性イソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等の多官能芳香族または多官能脂肪族イソシアネート化合物を、アミノ基、カルボキシル基、水酸基等の活性水素を有する官能基を含有する(ブレ)ポリマーと反応(該イソシアネート化合物中に含まれるイソシアネート基のうちの一部を活性水素を有する官能基と反応)させて得られるポリマーなどが例示される。

【0066】1個以上のエポキシ基を有するポリマーと

しては、たとえば、グリシジルメタクリレート、N-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンジル]アクリルアミドなどのエポキシ基含有(メタ)アクリル系モノマーのごとくエポキシ基含有重合性モノマーの単独重合体・共重合体；これらのモノマーと、重合過程においてエポキシ基と反応しない、たとえば(メタ)アクリル酸エステル等の(メタ)アクリル系モノマー、 $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチルなどの(メタ)アクリル系モノマー置換体、マレイン酸エステル、スチレン・p-クロルスチレン・ビニルトルエン等のスチレン系モノマー、エチレン・プロピレン等のオレフィン類、ブタジエン等のジエンまたはトリエン類、酢酸ビニル・塩化ビニル・ビニルメチルエーテル・ビニルブチラール・ビニルアルコール等のビニル系モノマー、ビニルトリメトキシシラン・メタクリロキシトリメトキシシラン等の重合性有機ケイ素化合物などの重合性モノマーとの共重合体；前記エポキシ樹脂系ポリマー；末端にグリシドキシプロピルなどを有するポリジメチルシロキサン、ポリグリシドキシプロピルメチルシロキサン、ポリグリシドキシプロピルメチルジメチルシロキサンコポリマーなどのごとく末端および／または側鎖にグリシドキシ基を含有するオルガノポリシロキサン系ポリマーなどが例示される。

【0067】1個以上のリン酸基を有するポリマーとしては、たとえば、モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、モノ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートなどのリン酸基含有重合性モノマーの単独重合体・共重合体；これらのモノマーと、(メタ)アクリル酸・(メタ)アクリル酸エステル・(メタ)アクリロニトリル・(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル系モノマー、 $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチルなどの(メタ)アクリル系モノマー置換体、マレイン酸、マレイン酸エステル、スチレン・p-クロルスチレン・ビニルトルエン等のスチレン系モノマー、エチレン・プロピレン等のオレフィン類、ブタジエン等のジエンまたはトリエン類、酢酸ビニル・塩化ビニル・ビニルメチルエーテル・ビニルアルコール・ビニルブチラール等のビニル系モノマー、ビニルトリメトキシシラン・メタクリロキシトリメトキシシラン等の重合性有機ケイ素化合物などの重合性モノマーとの共重合体などが例示される。

【0068】1個以上の金属水酸基および／または金属アルコキシ基を有するポリマーとしては、たとえば、メタクリロキシプロピルトリメトキシシランのごとく重合可能な二重結合を有するケイ素化合物と、(メタ)アクリル酸・(メタ)アクリル酸エステル・(メタ)アクリロニトリル・(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル系モノマー、 $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチルなどの(メタ)アクリル系モノマー置換体、マレイン酸、マレ

イン酸エステル、スチレン・p-クロルスチレン・ビニルトルエン等のスチレン系モノマー、エチレン・プロピレン等のオレフィン類、ブタジエン等のジエンまたはトリエン類、酢酸ビニル・塩化ビニル・ビニルメチルエーテル等のビニル系モノマー、ビニルトリメトキシシラン・メタクリロキシトリメトキシシラン等の重合性有機ケイ素化合物などの重合性モノマーとの共重合体；およびこれらの共重合体中のアルコキシシリル基を(部分)加水分解してなるポリマー；末端がシラノールであるポリジメチルシロキサン、末端がシラノールであるポリジフェニルシロキサン、末端がシラノールであるポリジメチルジフェニルシロキサン、ポリテトラメチル-p-シルフェニレンシロキサンなどのシラノール基含有オルガノポリシロキサン類；(N-トリメトキシシリルプロピル)ポリエチレンイミン、(N-トリメトキシシリルプロピル)-o-ポリエチレンオキサイドウレタン、トリエトキシシリル変性ポリ(1,2-ブタジエン)およびこれらのポリマー中のアルコキシシリル基を(部分)加水分解してなるポリマー；前記アクリルシリコーン樹脂系ポリマーなどが例示される。

【0069】さらに、1個以上の金属水酸基および／または金属アルコキシ基を有するポリマーとして、ポリシロキサン基含有ポリマーを挙げることができる。本発明でいうポリシロキサン基とは、2個以上のSi原子がシロキサン結合(Si-O-Si)により直鎖状または分岐状に連結してなり、Si原子に結合した少なくとも1個のアルコキシ基、水酸基、あるいは加水分解により水酸基を生成し得るアシロキシ基、アセトキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基(以下、X基)を有するポリシロキサン鎖を言い、本発明でいうポリシロキサン基含有ポリマーとは、該ポリシロキサン基を、1分子中に少なくとも1個有し、しかも、任意のポリマー(以下ポリマーP)とポリシロキサン基が複合化したポリマーと定義される。ポリシロキサン基含有ポリマーの分子量は数平均分子量が1000以上であれば特に限定されない。また、該ポリマーに於ける、ポリシロキサン基、ポリマー(P)の分子量に関しても特に制限はない。ポリシロキサン基は、ポリシロキサン基含有ポリマー1分子当たり少なくとも1個であり、さらに限定されないが、例えば、単一粒子レベル(超微粒子)で分散する微粒子とするためには、1~3個が好ましい。3個を超えて存在すると、該ポリマーが凝集剤的に作用するため、単一粒子レベルで分散した微粒子とはなり難い。凝集体微粒子や中空体微粒子を得たい場合には、ポリシロキサン基含有ポリマー1分子当たりのポリシロキサン基の多いポリマーを使用すればよい。

【0070】ポリシロキサン基は、Si原子に直接結合したX基以外に、置換されていてもよい、アルキル基、アリール基、アラールキル基、シクロアルキル基、アシル基、または水素原子から選ばれる少なくとも1種の基を

有していてもよい。ポリマーPの組成は特に限定されないが、通常、前記した(1)～(14)のポリマーが、例示される。ポリマーPとポリシロキサン基との複合形態は任意であり、例えば、①ポリマーPを主鎖としこれにポリシロキサン基が結合しているもの、②ポリシロキサン基を主鎖としてこれにポリマーPが結合しているもの、③ポリシロキサン鎖とポリマーPが交互に結合し、線状構造あるいは環状構造を形成しているもの等が例示される。ポリマーと複合化した酸化亜鉛系微粒子を合成するという目的に於いては、いずれの形態のものも有効である。

【0071】このようなポリシロキサン基含有ポリシロキサンの合成法としては、例えば、

①ヒドロシル基を有するオルガノポリシロキサン(ポリマーP)に、C=C等の重合性基を有するポリシロキサン(重合性ポリシロキサン)をヒドロシル化反応を利用してオルガノポリシロキサンとポリシロキサンとを複合化する方法、

②重合性ポリシロキサンと、(メタ)アクリル系、ビニル系等の重合性モノマーとを共重合することにより合成する方法、

③前記したX基との反応により結合を形成し得る官能基との反応を利用する方法で、アルコール性水酸基、カルボキシル基、金属アルコキシ基等を有するポリマー

(P)とポリシロキサン基とを共存させ加熱することにより、ポリマー(P)とポリシロキサン基とが、Si-O-C結合、Si-OCO結合を介して複合化する方法、等が例示される。中でも、②の方法は、ポリマー(P)の組成を比較的任意に選択できるため、ポリマーの極性パラメータを任意に制御できる方法であり、また、ポリシロキサン基がSi-C結合によって、ポリマー(P)と直接又は間接的に結合した構造を有し、熱安定性、耐溶剤性に優れたポリマーが得られ、しかも経済性に優れた方法であることから、好ましい。

【0072】該方法および該方法で得られるポリシロキサン基含有ポリマーについては、特開平6-228457号公報にケイ素ポリマーとして詳細に記載されている。重合性ポリシロキサンは、例えば、重合性シラン化合物と非重合性シラン化合物との共加水分解縮合反応により得られる。重合性シラン化合物とは、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシエトキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルフェニルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、1-ヘキセニルトリメトキシシラン、1-オ

クテニルトリメトキシシラン、ビニロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ビニルフェニルトリメトキシシラン、3-(ビニルベンジルアミノプロピル)トリメトキシシラン、等の如く、重合性基を有するシラン化合物である。

【0073】非重合性シラン化合物とは、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、等のテトラアルコキシシラン等の4官能シランモノマー；メチルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン等のアルキルトリアルコキシシラン、フェニルトリメトキシシラン等のアリールトリアルコキシシラン、フェニルトリヒドロキシシラン、アミノエチルアミノプロピルトリエトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等の3官能シランモノマー、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジヒドロキシシラン等の2官能シランモノマー、などが例示される。

【0074】1個以上のスルホン酸基を有するポリマーとしては、たとえば、アクリルアミドメタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、これらのナトリウム塩等のごとくスルホン酸基含有重合性モノマーの単独重合体・共重合体；これらのモノマーと、(メタ)アクリル酸・(メタ)アクリル酸エステル・(メタ)アクリロニトリル・(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル系モノマー、α-クロルメタクリル酸メチルなどの(メタ)アクリル系モノマー置換体、マレイン酸、マレイン酸エステル、スチレン・p-クロルスチレン・ビニルトルエン等のスチレン系モノマー、エチレン・プロピレン等のオレフィン類、ブタジエン等のジエンまたはトリエン類、酢酸ビニル・塩化ビニル・ビニルメチルエーテル・ビニルアルコール・ビニルブチラール等のビニル系モノマー、ビニルトリメトキシシラン・メタクリロキシトリメトキシシラン等の重合性有機ケイ素化合物などの重合性モノマーとの共重合体；スチレン系ポリマーに濃硫酸、クロロスルホン酸、無水硫酸等のスルホン化剤を作用させて得られるスルホン酸基含有ポリマーなどが例示される。

【0075】その他の極性の原子団を有するポリマーとしては、たとえば、オキサゾリン、2-メチルオキサゾリン等を開環重合して得られるポリ-N-ホルミルエチレンイミン、ポリ-N-アセチルエチレンイミンなどの如く(2-)置換オキサゾリンおよび/または(2-置換)オキサジン等の環状イミノエーテル類の開環化合物；オキサゾリンとβ-プロピオラク톤の交互共重合体のごとく環状イミノエーテル類とラク톤類との開環共重合体など、少なくとも1つの官能基を有するポリマーのうち、金属イオンが配位し得る配位基(官能基)を

有するキレート樹脂に使用される構造のポリマー（たとえば、ポリビニルアルコール、ポリビニルトリアクリルメタン、ポリビニルメタクリロイルアセトン、ポリ（4-ヒドロキシステレン）、ピロガロールフェノールホルムアルデヒド樹脂、サリチル酸ホルムアルデヒド樹脂、ポリビニルサリチル酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリイタコン酸、アミノフェノールホルムアルデヒド樹脂、ポリ（8-ヒドロキシ-5-ビニルキノリン）、ポリビニルアミン、ポリエチレンイミン、ポリ（4-アミノステレン）、ポリ（3-ビニルアニリン）、ポリ（4-ビニルピリジン）、ポリ（4-ビニルピリジン）、ポリ（4-ビニルイミダゾール）、ポリビニルピロール、ポリグリシン、ポリ（ $\alpha$ -L-アラニン）など）に金属イオンを部分的にあるいはすべての配位基（官能基）に吸着配位させてなるポリマー；カルボキシル基、スルホン酸基などが、ナトリウム・カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム・カルシウム等のアルカリ土類金属などの金属塩の形になったポリマーなどが例示される。

【0076】前記（1）～（14）で例示したポリマーのうち、（メタ）アクリル系、スチレン系、ビニル系、これらの共重合系、アルキド系、ポリエステル系、およびポリアミド系からなる群から選ばれる少なくとも1つの主鎖と、カルボキシル基、アミノ基、アミド基、シラノール基、およびアルコキシシリル基からなる群から選ばれる少なくとも1つの極性の原子団を有するポリマー、または、前記したポリシロキサン基含有ポリマーとの複合粒子、あるいは表面修飾微粒子は、樹脂に対する親和性および分散性に特に優れる点で好ましい。本発明の表面修飾微粒子に於ける、表面修飾層は、その組成が、無機質、有機質、無機-有機複合組成のいずれでもよい。微粒子の使用目的によって、適宜選択される。

【0077】本発明の微粒子を、塗料組成物、樹脂組成物に使用する場合には、これらの組成物中に於ける分散性が高いことが好ましく、一方、表面修飾層とバルクの金属酸化物共沈体からなる単一粒子との付着力、および表面修飾層および微粒子の化学的、熱的安定性等の観点から、バランスのとれた表面修飾層としては、無機-有機複合組成であることが好ましい。表面修飾微粒子の表面修飾層は、金属酸化物共沈体からなる単一粒子の表面を完全に被覆した連続層を形成しなるものでも、表面修飾剤が不連続的に存在するものでもよい。また、該微粒子に於ける表面修飾層の割合や、厚みは、特に限定されない。

【0078】表面修飾層としては、シリカ、チタニア等の金属酸化物被膜や、ポリシロキサン等のメタロキサン鎖が互いに架橋または単独で表面にZn-O-M結合等により結合してなる層、有機化合物が、吸着、水素結合、またはZn-O-C等の化学結合により、形成された有機化合物層等が例示される。表面修飾剤による溶

媒、樹脂等に対する分散性改善効果、酸やアルカリによる変質、炭酸ガスによる変質等の低減といった耐薬品性、耐ガス性改善効果、耐熱酸化性（高温暴露時の酸化に対する耐性、結晶成長防止性など）改善効果、触媒活性の低減または向上効果などいずれかの修飾効果が実質的にあらわれればよい。

【0079】しかし、表面修飾層は、その修飾効果を十分に発揮するためには、表面にできるだけ均一に存在していることが好ましく、金属酸化物（亜鉛とIII B族、IVB族金属を金属成分とする酸化物）に対する表面修飾層の割合が、重量比で0.01～1であることが好ましい。該重量比が1を超えても表面修飾効果が飽和するため経済的に不利となる。修飾効果と経済性の観点から、特に好ましい重量比は、0.02～0.5である。また、表面修飾微粒子の平均粒子径、形状などは特に限定されない。しかし、後述する透明な紫外線・赤外線カットフィルム等の透明性を重要視される用途に於いては、透明性を十分に発揮するためには、粒子径が微細であって、かつ塗料組成物、樹脂組成物などへの極めて高い分散性が要求されるため、平均粒子径が0.1 $\mu$ m以下、更に0.05 $\mu$ m以下であることが好ましい微粒子の表面修飾微粒子は特に重要となる。

【0080】表面修飾剤は、その組成、分子量等に於いて何ら限定されない。前記したポリマー（本発明の酸化亜鉛系微粒子の製法において系を100℃以上の温度に保持する際にこの系に共存させるポリマー）、粒子径制御などの目的で使用される前記または後述の特定の官能基を有する添加剤化合物（本発明の酸化亜鉛系微粒子の製法において系を100℃以上の温度に保持する際にこの系に共存させる添加化合物）などを使用することができ。しかし、上述したように、塗料組成物、樹脂組成物などに使用する目的に於いては、表面修飾層としては、無機-有機複合組成であることが好ましく、このような観点から、前記したポリシロキサン基含有ポリマーが好ましい。

【0081】表面修飾剤として特に好ましい、ポリシロキサン基含有ポリマーの好ましい態様について以下に述べる。ポリシロキサン基含有ポリマーの分子量は、数平均分子量が1000以上であれば特に限定されないが、微粒子が溶媒や樹脂中で凝集することなく高分散性に優れるという点から、1000以上100万以下が好ましく、さらに2000以上10万以下が好ましい。該ポリマーに於ける、ポリシロキサン基、ポリマー（P）の分子量に関しても特に制限はない。しかし、該ポリマーと微粒子表面との反応性、結合力あるいは親和性が高いという点から、ポリシロキサン基の有するSi原子の個数は、ポリシロキサン基1個当たりの平均で4以上が好ましく、11以上が更に好ましい。ポリシロキサン基は、ポリシロキサン基含有ポリマー1分子当たり少なくとも1個であり、単一粒子レベル（超微粒子）で分散する微

粒子とするためには、1～3個が好ましい。3個を超えて存在すると、該ポリマーが凝集剤的に作用するため、単一粒子レベルで分散した微粒子とはなり難い。

【0082】以下、本発明の製法を詳しく説明する。本発明の製法は、たとえば、前記の亜鉛源とモノカルボン酸とを少なくともアルコールからなる媒体中に溶解または分散してなる混合物(m)を、III B族金属元素とIV B族金属元素とからなる群のうちから選ばれた少なくとも1種の添加元素(以下では「金属(M)」とすることがある)を含む化合物(この化合物は、金属単体や合金などの金属を含む概念である。以下では、「金属(M)化合物」ということがある)の共存下で100℃以上の温度に保持することにより、金属元素の総原子数に対する原子数の比で、亜鉛80～99.9%と金属(M)0.1～20%とを含む金属酸化物の結晶性共沈物からなる酸化亜鉛系微粒子を析出させる製法である。

【0083】前記亜鉛源は、モノカルボン酸とアルコールとを含む混合物(m)を加熱することにより、X線回折学的に結晶性の酸化亜鉛に転換され、このとき、媒体中に金属(M)化合物が共存することにより、本発明の酸化亜鉛系微粒子を含む分散体が得られる。そのとき出発物質として前記亜鉛源と前記モノカルボン酸と前記アルコールとの3成分のうち1つでも欠けると、酸化亜鉛結晶の析出反応は起こらず、また、金属(M)が存在しないと本発明の酸化亜鉛系微粒子は得られない。本発明に使用される亜鉛は、金属亜鉛および亜鉛化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの亜鉛源から供給される。亜鉛源は特に限定されないが、金属亜鉛(亜鉛末)、酸化亜鉛(亜鉛華等)、水酸化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛、置換基があってもよいモノーまたはジーカルボン酸塩(たとえば、酢酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、乳酸亜鉛、酒石酸亜鉛およびナフテン酸亜鉛)からなる群のうちから選ばれた少なくとも1つが好ましい。これらの亜鉛源を用いるときには、脱塩工程が不要となり、脱塩工程が必要な塩化亜鉛、硝酸亜鉛または硫酸亜鉛を使用するとき比べて工程が少なくなる。

【0084】中でも、金属亜鉛(亜鉛末)、酸化亜鉛(亜鉛華)、水酸化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛および酢酸亜鉛からなる群のうちから選ばれた少なくとも1つの亜鉛源は、安価で取扱いが容易な点で好ましい。酸化亜鉛、水酸化亜鉛および酢酸亜鉛からなる群のうちから選ばれた少なくとも1つの亜鉛源は、加熱過程に於ける酸化亜鉛の結晶の生成反応を阻害するような不純物を実質的に含まず、しかも、結晶と微粒子との大きさと形状を制御しやすいので、さらに好ましい。酸化亜鉛および/または水酸化亜鉛は安価に入手できるばかりかモノカルボン酸の種類を任意に選択できることに加えて、これらの原料を用いることにより形状または粒子径等の制御された微粒子が特に得られ易いので、特に好ましい。

【0085】亜鉛源の量は、亜鉛源、モノカルボン酸および前記媒体の合計量に対して、ZnO換算で、たとえば0.1～95重量%、好ましくは0.5～50重量%、より好ましくは1～30重量%である。前記範囲を下回ると生産性が低くなるおそれがあり、上回ると微粒子同士の2次凝集が起こり易くなり、分散性が良く粒度分布の揃った微粒子が得にくくなるおそれがある。本発明に使用されるモノカルボン酸は、分子内にカルボキシル基を1個だけ有する化合物である。該化合物の具体例は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪酸(飽和モノカルボン酸)；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、オレイン酸、リノレン酸等の不飽和脂肪酸(不飽和モノカルボン酸)；シクロヘキサンカルボン酸等の環状飽和モノカルボン酸類；安息香酸、フェニル酢酸、トルイル酸等の芳香族モノカルボン酸；無水酢酸等の上記モノカルボン酸無水物；トリフルオロ酢酸、モノクロル酢酸、o-クロロ安息香酸等のハロゲン含有モノカルボン酸；乳酸などである。これらの化合物のうちのいずれかが単独で使用されたり、2以上の化合物が併用される。

【0086】好ましいモノカルボン酸は、1気圧で200℃以下の沸点を有する飽和脂肪酸である。具体的には、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸が好ましい。その理由は、混合物の調製過程から加熱する過程において反応系内に於けるモノカルボン酸の含有量を制御し易く、従って酸化亜鉛結晶の析出反応を厳密に制御し易いからである。該飽和脂肪酸は、モノカルボン酸総量に対して、60～100モル%の範囲で使用するものが好ましく、80～100モル%の範囲で使用するものがより好ましい。前記範囲を下回ると得られる微粒子における酸化亜鉛の結晶性が低くなるおそれがある。

【0087】モノカルボン酸としては、酢酸亜鉛等の亜鉛のモノカルボン酸塩も含まれ、該亜鉛塩を使用する場合は、原料として必ずしも前記モノカルボン酸を別途添加する必要はない。本発明の製造方法におけるモノカルボン酸の使用(または仕込み)量は、亜鉛源のZn原子の量に対するモル比で、たとえば0.5～50、好ましくは2.2～10である。前記範囲内であると経済性、微粒子の生成し易さ、凝集しにくく分散性に優れた微粒子の得られ易さ等の点で好ましい。前記範囲を下回るとZnO結晶性の良い酸化亜鉛系微粒子や形状および粒子径等の均一性に富む微粒子が得られにくいおそれがあり、上回ると経済性の低下につながるばかりか、分散性の良い微粒子が得られにくいことがある。

【0088】本発明に用いられるアルコールは、脂肪族1価アルコール(メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、t-ブチルアルコール、ステアリルアルコール等)、脂肪族不飽和1価アルコール(アリルアルコール、クロチルアルコール、プロ

バギルアルコール等)、脂環式1価アルコール(シクロペンタノール、シクロヘキサノール等)、芳香族1価アルコール(ベンジルアルコール、シンナミルアルコール、メチルフェニルカルビノール等)、複素環式1価アルコール(フルフリルアルコール等)等の1価アルコール類;アルキレングリコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、ピナコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等)、芳香環を有する脂肪族グリコール類(ヒドロベンゾイン、ベンズピナコール、フタルアルコール等)、脂環式グリコール類(シクロペンタン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジオール等)、ポリオキシアルキレングリコール(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等)等のグリコール類;エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノアセテート等の上記グリコール類のモノエーテル及びモノエステル;ヒドロキノン、レゾルシン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等の芳香族ジオール及びこれらのモノエーテル及びモノエステル;グリセリン等の3価アルコール及びこれらのモノエーテル、モノエステル、ジエーテル及びジエステルなどである。これらのアルコールのうちのいずれか1つを単独で使用しても良く、あるいは、2以上を併用してもよい。

【0089】少なくともアルコールからなる媒体におけるアルコールの量は、特に限定されないが、酸化亜鉛系微粒子生成反応を短時間で進めさせるためには、亜鉛源由来するZn原子に対するアルコールのモル比で、たとえば1~100、好ましくは5~80、より好ましくは10~50である。前記範囲を下回るとZnO結晶性の良い酸化亜鉛系微粒子が得られにくく、または、分散性、形状・粒子径の均一性において優れた微粒子が得られにくくなるおそれがあり、上回ると経済的に不利であるおそれがある。前記媒体は、上記アルコールのみからなる媒体、上記アルコールと水との混合溶媒、上記アルコールと、ケトン類、エステル類、芳香族炭化水素類、エーテル類等の、アルコール以外の有機溶剤との混合溶媒などであり、上記アルコールと他の溶媒との比率は、混合物(m)を調製するために使用した仕込み(使用)料換算で、アルコール5~100重量%、好ましくは40~100重量%、より好ましくは60~100重量%である。アルコールの量が前記範囲を下回ると結晶性、形状・粒子径の均一性、分散性において良好な微粒子が得にくくなるおそれがある。

【0090】本発明の製法に使用される金属(M)化合物としては、たとえば、金属(M)の、金属単体、合金

などの金属;酸化物;水酸化物;(塩基性)炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、フッ化物等のハロゲン化物等の無機塩類;酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、ラウリン酸塩等のカルボン酸塩;金属アルコキシド類; $\beta$ -ジケトン、ヒドロキシカルボン酸、ケトエステル、ケトアルコール、アミノアルコール、グリコール、キノリン等との金属キレート化合物、などの3価または4価の金属(A)を含有する全ての化合物;In、Tl等のように複数の原子価をとり得る金属元素の場合、微粒子生成過程で最終的に3価または4価に変化し得る低原子価の金属を含有する化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物(この化合物は、金属単体や合金などの金属をも含む概念である)が使用される。

【0091】III B族金属元素としてアルミニウムが使用される場合には、アルミニウムを含む化合物としてたとえば、アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、フッ化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリ-n-ブトキシド、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムラウレート、アルミニウムステアレート、ジイソプロポキシアルミニウムステアレート、エチルアセトアセトアルミニウムジイソプロピレート等が使用される。

【0092】III B族金属元素としてホウ素が使用される場合には、ホウ素を含む化合物としてたとえば、ボロントリオキサイド、ほう酸、シュウ化ホウ素、ボロントリフルオライドジエチルエーテル錯体、ボロントリフルオライドモノエチルアミン錯体、トリメチルボレート、トリエチルボレート、トリエトキシボラン、トリ-n-ブチルボラートなどが使用される。III B族金属元素としてガリウムが使用される場合には、ガリウムを含む化合物としてたとえば、ガリウム、水酸化ガリウム、酸化ガリウム、塩化ガリウム(III)、臭化ガリウム(III)、硝酸ガリウム(III)、硫酸ガリウム(III)、硫酸ガリウムアンモニウム、トリエトキシガリウム、トリ-n-ブトキシガリウム等が使用される。

【0093】III B族金属元素としてインジウムが使用される場合には、インジウムを含む化合物としてたとえば、インジウム、酸化インジウム(III)、水酸化インジウム(III)、硫酸インジウム(III)、塩化インジウム(III)、フッ化インジウム(III)、ヨウ化インジウム(III)、インジウムイソプロポキシド、酢酸インジウム(III)、トリエトキシインジウム、トリ-n-ブトキシインジウムなどが使用される。III B族金属元素としてタリウムが使用される場合には、タリウムを含む化合物としてたとえば、タリウム、酸化タリウム(I)、酸化タリウム(III)、塩基性水酸化タリウム(I)、塩化タリ

ウム(I)、ヨウ化タリウム(I)、硝酸タリウム(I)、硫酸タリウム(I)、硫酸水素タリウム(I)、塩基性硫酸タリウム(I)、酢酸タリウム(I)、ギ酸タリウム(I)、マロン酸タリウム(I)、塩化タリウム(III)、硝酸タリウム(III)、炭酸タリウム(III)、硫酸タリウム(III)、硫酸水素タリウム(III)などが使用される。

【0094】IVB族金属元素としてシリコンが使用される場合には、シリコンを含む化合物としてたとえば、シリコン、酸化珪素、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン、メチルトリメトキシシラン、トリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、III-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、III-(II-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジエトキシジメチルシラン、トリメチルエトキシシラン、ヒドロキシエチルトリエトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ステアリルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤などのシリコンアルコキシ化合物；4塩化珪素、トリクロロシラン、メチルトリクロロシラン等のクロロシラン類；トリアセトキシシラン等のアセトキシシラン類などが使用される。

【0095】IVB族金属元素としてゲルマニウムが使用される場合には、ゲルマニウムを含む化合物としてたとえば、ゲルマニウム、酸化ゲルマニウム(IV)、塩化ゲルマニウム(IV)、ヨウ化ゲルマニウム(IV)、酢酸ゲルマニウム(IV)、塩化ゲルマニウム(IV)ビビリジル錯体、 $\beta$ -カルボキシエチルゲルマニウムセスキオキシド、ゲルマニウム(IV)エトキシドなどが使用される。IVB族金属元素としてスズが使用される場合には、スズを含む化合物としてたとえば、スズ、酸化錫(IV)、塩化スズ(IV)、酢酸スズ(IV)、ジ-n-ブチルスズ(IV)ジクロライド、ジ-n-ブチルスズ(IV)ジラウレート、ジ-n-ブチルスズ(IV)マレート(重合体)、ジ-n-ブチルスズ(IV)オキサライド、ジ-n-メチルスズ(IV)ジクロライド、ジ-n-オクチルスズ(IV)マレート(重合体)、ジ-n-オクチルスズ(IV)オキサライド、ジフェニルスズ(IV)ジクロライド、モノ-n-ブチルスズ(IV)オキサライド、テトラ-n-ブチルスズ(IV)、シュウ酸スズ(II)、トリ-n-ブチルスズ(IV)アセテート、トリブチルスズエトキシド、トリメチルスズクロライド、トリフェニルスズアセテート、トリフェニルスズ(IV)ハイドロキシド、テトラ

エトキシスズ、テトラ-n-ブトキシスズなどが使用される。

【0096】IVB族金属元素として鉛が使用される場合には、鉛を含む化合物としてたとえば、鉛、酢酸鉛(II)、塩化鉛(IV)、フッ化鉛(IV)、酸化鉛(IV)、酸化鉛(II+IV)、シュウ酸鉛(II)などが使用される。また、金属(M)の酸化物；水酸化物としては、粉末状でもよいが、アルミナゾル、シリカゾルなどコロイダルレベルの金属酸化物および/または金属水酸化物の水性ゾルやアルコールゾル等も使用できる。本発明の製法は、たとえば、下記の工程I~IIIを必須工程として有し、かつ、工程I、工程IIおよび工程IIIのうちのいずれか一つ又は二つ以上の工程において金属(M)化合物を添加することができる。

【0097】(I) 亜鉛源とモノカルボン酸とからなる混合物(n)を作る第1の工程。

(II) 混合物(n)を少なくともアルコールからなる媒体と混合することにより、亜鉛源およびモノカルボン酸が少なくともアルコールからなる媒体中に溶解または分散されている混合物(m)を作る第2の工程。

(III) 混合物(m)を100℃以上の温度に保持することにより、金属元素の総原子数に対する原子数の比で、亜鉛80~99.9%と金属(M)0.1~20%とを含む金属酸化物の結晶性共沈物からなる酸化亜鉛系微粒子を析出させる第3の工程。

【0098】本発明の製造方法では、工程Iが、水をさらに含む混合物(n)を作る工程であることが好ましい。この工程により、溶液状の混合物(n)が容易に得られる。亜鉛源とモノカルボン酸と水の添加順序は任意であり、たとえば、亜鉛源をモノカルボン酸と水との混合溶媒に溶解することにより混合物(n)が作られる。本発明の製造方法では、工程IIと工程IIIを、100℃以上の温度に保持された少なくともアルコールからなる媒体に混合物(n)を添加して混合する工程で構成することが好ましい。この工程により、混合物(m)が容易に作られる。前記亜鉛源とモノカルボン酸とからなるか、または、これらと金属(M)化合物とからなる混合物(n)を少なくともアルコールからなる媒体に添加する場合、混合物(n)が溶液であることが好ましい。混合物(n)が溶液である場合、亜鉛源とモノカルボン酸とが、または、これらと金属(M)化合物とが相溶しているか、あるいは、これらとの相溶性の高い溶媒に溶解していることが望ましい。そのために使用する溶媒としては、亜鉛源及びモノカルボン酸を、または、これらと金属(M)化合物とを室温~100℃程度までの温度で容易に溶解することができ、しかも、前記媒体とも相溶性の高い点で、水、アルコール類、ケトン類、エステル類が好ましい。ここでいうアルコール類とは、前記したアルコールを全て包含する。

【0099】亜鉛源が、X線回折学的に結晶性の酸化亜

鉛に転換される過程において、1つ又は複数の酸化亜鉛前駆体（この前駆体は、金属（M）を含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい）を経る場合がある。例えば亜鉛源に、酸化亜鉛等を使用した場合が挙げられる。該酸化亜鉛前駆体としては、酸化亜鉛以外の少なくとも亜鉛原子を含むイオン又は化合物の状態を意味し、例えば亜鉛（水和物）イオン（ $Zn^{2+}$ ）、亜鉛の多核水酸化物イオン、亜鉛のアセチルアセトン等の $\beta$ -ジカルボニル化合物又は乳酸、エチレングリコール、エタノールアミン等のようにキレート形成能のある化合物により上記イオンの一部又は全部がキレート化された状態や、（塩基性）酢酸亜鉛、（塩基性）サリチル酸亜鉛、（塩基性）乳酸亜鉛等の（塩基性）カルボン酸塩等として存在する場合等が挙げられる。該前駆体としてその一部又は全部が、モノカルボン酸及び／又はアルコールとの錯塩等複合組成物として存在する場合も含まれる。

【0100】混合物（m）において、原料として用いられた、亜鉛源および金属（M）化合物が酸化亜鉛系微粒子に変換される過程において、混合物（m）中に存在せしめたモノカルボン酸は、変化しないか、あるいは該モノカルボン酸の一部又は全部が、混合物（m）中のアルコールの一部又は全部と、エステル化反応を起こし、エステル化合物を生成する。混合物（m）は、前記亜鉛源と、前記モノカルボン酸と、前記アルコールと、前記金属（M）化合物との4成分を必須成分として混合されて得られるものであればよく、必要に応じて、該4成分以外の成分、例えば水、ケトン類、エステル類、（シクロ）パラフィン類、エーテル類、芳香族化合物等の有機溶剤、後述する添加剤等の成分、あるいは、亜鉛および金属（M）以外の金属成分、例えば金属の酢酸塩、硝酸塩、塩化物等の無機塩や金属アルコキシド等の有機金属アルコキシド等を含んでいてもよい。ただし、アルカリ金属およびアルカリ土類金属は、微粒子の熱線カット機能や導電性を低下させることがあり、混合物（m）中の金属（M）の原子数の1/10以下であることが好ましく、1/100以下であることがより好ましい。また、水及び有機溶剤は、通常溶媒成分として含有される。

【0101】前記の4成分相互の存在状態及び各成分の混合物（m）中における存在形態は、特に限定されない。例えば、亜鉛源の存在状態について例示すれば、アルコール及び／又は前記水及び有機溶剤などを溶媒成分として、亜鉛源および／または金属（M）化合物が、そのまま溶解した状態、前記酸化亜鉛前駆体に変化して溶解した状態又はコロイド状、乳化状もしくは懸濁状に分散した状態等である。従って、混合物（m）の状態は特に限定されず、例えば、液状であってもあるいはゾル状、乳化物状、懸濁物状であっても何等問題はない。混合物（m）は、上述した範囲に於いて、各成分が混合されて調製される。その調製法は特に限定されない。

【0102】特に単一粒子の平均粒子径が0.001～

10  $\mu m$ の範囲で制御された酸化亜鉛系微粒子の分散体を得るためには、前記亜鉛源とモノカルボン酸とからなる第1の混合物（n）を、アルコール含有溶液に加熱下に添加して混合物（m）を調製することが、実用的な生産性で得られる点で好ましい。このときの調製方法について、以下に述べる。混合物（n）の添加方法としては、例えば、混合物（n）を一挙に添加混合する方法、あるいは混合物（n）をアルコール含有溶液上又は溶液中に滴下することにより混合する方法、あるいは混合物（n）を噴霧する方法等が採用し得る。

【0103】また、混合物（n）の添加混合は、常圧、加圧又は減圧いずれで行ってもよいが、製造コスト的に常圧で行うことが好ましい。添加混合を常圧で行う場合には、粒子径、形状等に於いて均一性に富み、しかも分散・凝集状態の制御された酸化亜鉛系微粒子分散体を得たいときには、添加混合中にアルコール含有溶液を60℃以上の温度、特に60℃以上300℃以下に維持しておくことが好ましい。添加混合する際のアルコール含有溶液の温度が60℃未満では、添加混合中又は添加混合後に混合物（m）の粘度が急激に高まり、ゲル状になることがある。このような場合、攪拌が不能になり均一な混合が達成されないとか、あるいは次の工程すなわち加熱を行う際に伝熱が不十分となって温度分布ができる等の問題を誘発し、結晶性、粒子径、粒子形状等に於いて均一な酸化亜鉛系微粒子が得られ難いばかりか凝集体しか得られ難い。このような問題は、混合物（m）に於ける亜鉛濃度とも関連し亜鉛濃度が高い場合ほど起こり易い。従って、これらの最適温度の下限温度は、系の圧力に応じて異なり、減圧下あるいは加圧下で行う場合は、圧力に応じてアルコール性溶媒の温度を適宜選択する必要がある。上述の如く、アルコール含有溶液を加熱しながら混合物（n）を添加した場合等に、混合物（m）中のモノカルボン酸の一部及び／又はアルコールの一部が蒸発に依って系外に留去されるときがあるが、このようにして得られたものも混合物（m）に含まれる。

【0104】混合物（n）を調製するうえでの原料組成は、特に限定されないが、混合物（n）の原料として使用する亜鉛源の量は、混合物（n）の全量に対して、ZnO換算で1～90重量%の範囲でありかつ、混合物（n）の原料として使用するモノカルボン酸の量が亜鉛源に於けるZn原子に対するモル比で表して0.5～50倍モルの範囲であることが好ましい。上記のようにして調製された混合物（n）をアルコール含有溶液に添加混合することにより、混合物（m）が得られる。混合物（n）を添加混合する際、混合物（n）については、室温下又は加熱された状態のいずれでも構わない。また、添加混合する際、アルコール含有溶液は均一な混合を得る目的で、攪拌されていることが特に好ましい。

【0105】また、このとき、アルコール含有溶液に含

有せしめるアルコールの含有量は、特に限定されないが、加熱時の酸化亜鉛系微粒子生成反応を短時間で終わらせる為には、アルコールの、混合物(m)に含有される亜鉛源に由来するZn原子に対するモル比で表して1~100倍モルの範囲が好ましい。また、アルコールのアルコール含有溶液に於ける濃度は、通常、該溶液総量に対して5~100重量%の範囲である。また、本発明の酸化亜鉛系微粒子を製造する方法としては、上記工程(I)および(II)を経ずに(混合物(n))を作らずに、亜鉛源とモノカルボン酸及びアルコール、必要に応じて水を含み、亜鉛源及びモノカルボン酸が溶解又は分散されている混合物(m)を作り、この混合物(m)を前記工程(III)と同様に、100℃以上の温度に保持することにより、金属元素の総原子数に対する原子数の比で、亜鉛80~99.9%と金属(M)0.1~20%を含む金属酸化物の結晶性共沈物からなる酸化亜鉛系微粒子を析出させる別法も採用し得る。この別法においては、混合物(m)の調製時、又はその後の100℃以上への加熱処理のいずれかの微粒子を析出させるまでの過程において亜鉛源及びモノカルボン酸が均一に溶解した溶液の状態を経ることが好ましく、均一溶液状の混合物(m)を得るためには、例えば加熱する等の方法が採用される。金属(M)化合物は、例えば、混合物(m)を作る際に添加混合されてもよく、100℃以上の加熱処理中に別途添加されてもよい。この加熱処理中に添加される場合、例えば、金属(M)化合物を、これを(加熱)溶解し得る溶媒系に溶解した後、得られた溶液を添加する方法が採用し得る。また、上述の別法の場合、混合物(m)を調製するうえでの原料組成は、特に限定されないが、混合物(m)の原料として使用する亜鉛源の量は混合物(m)の全量に対して、ZnO換算で1~20重量%の範囲であり、かつ、混合物(m)の原料として使用するモノカルボン酸の量が亜鉛源におけるZn原子に対するモル比で表して0.5~10倍モルの範囲であることが好ましい。また、アルコールの含有量は、アルコール総重量が混合物(m)中に含有されるZn原子のZnO換算重量に対する重量比で10~50倍が好ましい。

【0106】上述のごとくして得られた混合物(m)を、加熱することにより、酸化亜鉛系微粒子を含む分散体が収率よく得られるものである。該加熱温度は特に限定されず、結晶性の酸化亜鉛が析出する温度以上で行うことは勿論であるが、最終的に得ようとする酸化亜鉛系微粒子の粒子径、形状、分散・凝集状態等のモルフォロジーに応じて、一義的に決まるものではなく、混合物(m)の初期組成及び上記した種々のパラメータを含めた総合的な観点で、加熱温度及び加熱時間を選択する必要がある。特に単一粒子の平均粒子径が0.001~10μmの範囲で制御された酸化亜鉛系微粒子の分散体を、実用的な生産性で得るためには、100℃以上、特

に100℃以上300℃以下の加熱温度で行うことが好ましい。

【0107】この場合、例えば、混合物(n)を、100℃以上の温度に保持されたアルコール含有溶液に添加混合することにより混合物(m)を得たときは、そのままの温度を維持してもよく、あるいは所定温度に昇温又は降温した後、加熱処理してもよい。また、混合物(n)を、100℃未満の温度でアルコールに添加混合することにより混合物(m)を得たときは、100℃以上の温度に昇温した後、加熱処理すればよい。混合物(m)の加熱温度を100℃以上とすることは、酸化亜鉛系微粒子を得るために、過剰又は不要となる成分の蒸発除去の速度・量を含めた反応系の組成制御を厳密に行い易く、そのために得られる微粒子の粒子径等の制御を行い易い利点がある。

【0108】また、前記分散体を得るための加熱過程に於いて、上記成分以外の成分すなわちアルコール、加熱により生成する前記エステル化合物又は必要に応じて混合物中に存在せしめた溶媒成分の一部又は全部を蒸発除去しても構わない。また加熱時間については、特に限定されないが、反応を完結させるために、通常0.1時間~30時間程度が好ましいものである。また、混合物(m)中に、水を存在せしめた場合は、加熱する過程に於いて、酸化亜鉛系微粒子に変換される為には、好ましくは分散体に於ける遊離の水濃度が5重量%以下、さらに好ましくは1重量%以下になるまで留去を行うことが好ましい。その理由は、該水濃度がこの範囲を越えると、前記分散体中に含有されるアルコール等他の成分の種類によっては、酸化亜鉛系微粒子の結晶性が低くなり前記した機能が十分発揮されない場合がある為である。

【0109】また、生成した酸化亜鉛系微粒子分散体中に於ける(最終)組成として、前記モノカルボン酸の量は、生成した該分散体中に含有される亜鉛原子換算での総量に対して、0.5倍モル以下とすることが好ましい。その理由は、0.5倍モルを越える場合には、酸化亜鉛系微粒子の結晶性が低くなり酸化亜鉛としての機能が十分発揮されない場合がある為である。従って、混合物(m)中に存在せしめたモノカルボン酸量が、生成した該分散体中に含有される亜鉛原子換算での総量に対して、0.5倍モルを越える場合には、加熱する過程で、少なくとも過剰分を留去する必要がある。勿論上記比率が0.5倍モル以下であっても、加熱する過程で留去を行っても構わない。

【0110】前記単一粒子を1次粒子とし、この1次粒子が集合してなる2次粒子を得る場合には、100℃以上の温度保持の際に乳酸源を共存させることが有効な方法である。乳酸源は、乳酸：乳酸アンモニウム、乳酸ナトリウム、乳酸リチウム、乳酸カルシウム、乳酸マグネシウム、乳酸亜鉛、乳酸アルミニウム、乳酸マンガン、乳酸鉄、乳酸ニッケル、乳酸銀等の金属乳酸塩；乳酸メ

チル、乳酸エチル、乳酸 $n$ -ブチル等の、加水分解などにより乳酸を生成しうる乳酸エステル化合物などであり、いずれか1つを単独で使用しても良く、あるいは、2以上を併用してもよい。

【0111】使用される乳酸源の量は特に限定されないが、混合物(m)中の亜鉛に対するモル比で、たとえば0.001~0.4の範囲で行われる。前記範囲を下回ると乳酸の共存効果が不充分であるために酸化亜鉛結晶が得られず、一方上記範囲を超えると酸化亜鉛結晶の析出反応が起こり難くなるため目的とする微粒子が得られにくい。粒子形状の揃った微粒子を得るためには、亜鉛に対する乳酸のモル比は0.001~0.2の範囲が好ましく、粒子径が揃っていて分散性のよい微粒子を得るためには、亜鉛に対する乳酸のモル比は0.001~0.1が好ましい。

【0112】乳酸源の添加は、たとえば、次のとおりである。乳酸( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ )および/または乳酸エステルを使用する場合には、上記工程I、II、III(以下では、工程IIIは上記別法におけるIIIに相当する工程も含む)、または、IとIIとの間から選ばれた任意の時期でよく、直接添加する方法、または、溶媒(たとえばアルコール)に溶解した溶液を添加する方法などが採用できる。後者の添加方法は、乳酸が速やかに拡散し易いので、特に工程IIIで乳酸源を添加する場合には好ましい。金属乳酸塩を使用する場合には、上記工程I、II、III、または、IとIIとの間から選ばれた任意の時期でよく、好ましくは工程Iにおいて亜鉛源と共にまたは亜鉛源として混合物(n)中に溶解する。たとえば、亜鉛源粉末と金属乳酸塩粉末を、モノカルボン酸を含有する溶液に添加混合し、攪拌することにより、均一溶液を調製する。この際、各粉末の溶解速度、溶解度を高めるために加熱しながら攪拌することは、短時間で且つ高濃度溶液を得ることができる点で好ましく採用される。

【0113】前記媒体中に乳酸が溶解または分散されているときには、酸化亜鉛結晶が異方成長することによって薄片状酸化亜鉛結晶を生成し、これらの薄片状酸化亜鉛結晶が先端を外向きにして群集した表面を有する酸化亜鉛系微粒子を含む分散体を得られることがある。このとき乳酸の亜鉛に対するモル比が0.001~0.4の範囲であるときには、生成する単一粒子は、薄片状(異形状)、たとえば、1.0~5.0の長短度(長径/短径)、2~200の偏平度(長径/厚み)、長径5~1000nmであり、光拡散透過性に優れ好ましい。長径は、粒子について測定された三軸径のうちの最長の長さであり、厚みは、その三軸径のうちの幅および高さのうちの大きくない方(最短部の粒径)である。

【0114】本発明の製法に用いられるポリマーは、本発明の酸化亜鉛系微粒子に含まれるポリマーのところで説明したものと同じものである。使用するポリマーの量

は特に限定されないが、亜鉛源中(すなわち、第2混合物中)の亜鉛原子の量を酸化亜鉛に換算した量に対する重量比で、たとえば0.01~2.0の範囲で行われる。前記範囲を下回ると複合粒子が得られにくく、前記範囲を上回ると酸化亜鉛結晶の析出反応が起こり難くなる場合があるため目的とする酸化亜鉛系微粒子が得られにくい。複合粒子のうち前記した複層構造を持ち、粒子形状と粒子径が揃っていて分散性のよい酸化亜鉛系微粒子を得るためには、ポリマーの種類や他の反応条件にもよるが、ポリマーの量は、上記酸化亜鉛換算量に対して、0.05~0.5の重量比が好ましい。

【0115】本発明の製法では、ポリマーは、上記工程のうちのいずれか1つの工程または2以上の工程において添加される。ポリマーの添加は、酸化亜鉛系微粒子を析出させるまでの任意の時期に行われる。たとえば、混合物(n)に添加混合したり、混合物(m)に添加混合したりする方法が例示される。本発明の製法では、ポリマーの添加時期は、酸化亜鉛系微粒子が生成する前の段階であれば、上記いずれの工程でもよい。ポリマーは、反応系中に速やかに広がりうるという理由で、前記媒体に用いられるアルコールに予め溶解されているか、または、任意の溶媒に溶解して反応系に添加されるのが好ましい。ポリマーの溶解に用いられる溶媒は、ポリマーを溶解しうる液体であれば特に限定はなく、たとえば、アルコール類(上述のもの)、脂肪族および芳香族カルボン酸類、脂肪族および芳香族カルボン酸エステル類、ケトン類、エーテル類、エーテルエステル類、脂肪族および芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類などの有機溶剤;水;鉱物油;植物油;ワックス油;シリコン油からなる群から選ばれる少なくとも1つである。

【0116】混合物(m)は、亜鉛とモノカルボン酸とアルコールと金属(M)との4成分を必須成分として混合されて得られるものであればよく、酸化亜鉛系微粒子が生成する前の段階においてポリマーが添加される。ポリマーを含む混合物(m)を100℃以上、好ましくは100~300℃、より好ましくは150~200℃の範囲内の温度で0.1~30時間、好ましくは0.5~10時間維持することにより、原料の種類や組成比に応じた本発明の酸化亜鉛系微粒子が酸化亜鉛結晶-ポリマー複合粒子として実用的な生産性で得られる。すなわち、前記媒体中に溶解または分散された亜鉛は、第2混合物が上記範囲内の温度で上記範囲内の時間維持されることにより、X線回折学的に結晶性の酸化亜鉛に転換される。前記媒体中には、ポリマーも溶解または分散されているので、酸化亜鉛結晶の核が析出し、結晶化が進む過程においてポリマーが複合化することによって、酸化亜鉛-ポリマー複合粒子を含む分散体を得られる。使用するポリマーの種類、前記媒体に含まれるアルコールの種類等の原料の種類や、原料仕込み組成や複合粒子が生

成するまでの温度履歴等に基づく複合粒子が生成するときの反応液組成・温度等を制御することにより、複合粒子の内部構造や粒子形状・粒子径、含有される単一粒子（金属酸化物共沈体）の粒子径等をコントロールすることができる。

【0117】本発明の製造方法の内、前記したポリマーの共存下で、100℃以上の温度で加熱処理することにより、金属酸化物共沈体とポリマーとを含有し、0.001～10μmの数平均粒子径と30%以下の粒子径の変動係数とを有する酸化亜鉛系微粒子が1～80重量%の範囲で分散含有され、アルコール及び／又は前記エステル化合物及び／又は有機溶媒を溶媒とする分散体が得られる。さらに、最終的に得られる酸化亜鉛系微粒子の単一粒子の粒子径、粒子形状、分散状態若しくは高次構造及び／又は微粒子表面の極性若しくは組成の制御等を行う目的で、特定の添加剤を、加熱する過程に於いて共存させることも可能である。該添加剤の添加時期は特に限定されず、混合物(m)又は混合物(n)を調製する過程又は加熱処理の過程、いずれでもよく、目的及び添加剤の種類に応じて適宜選択される。例えば酸化亜鉛の結晶が析出する直前又は直後に添加すると、添加剤効果が十分発揮され易く好ましい場合が多い。

【0118】特に、単一粒子の粒子径、粒子形状に於いて均一性に富む酸化亜鉛系微粒子を得るためには、分子中にカルボキシル基、アミノ基、イミノ基、アミド基、アミド結合、イミド基、イミド結合、ウレイド基、ウレイルン結合、イソシアナト基、スルホン酸基、硫酸基、リン酸基、金属水酸基、金属アルコキシ基、エポキシ基、ウレタン基、ウレタン結合、エステル結合の群から選ばれる少なくとも1種の原子団を1個または2個以上含む分子量が1000未満の化合物、および／または亜鉛イオンに多座配位することによってキレート化合物を形成するいわゆるキレート剤（多座配位子）を添加剤として、加熱処理する際に共存させることが好ましい。

【0119】該添加剤としては、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の長鎖の飽和脂肪酸を始めとする前記したカルボキシル基含有化合物およびこれらのエステル化合物；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン等の1級、2級、3級アミノ基を有するアルコール、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等の4級アンモニウム塩、6-アミノカブロン酸、N、N-ビス（オクチルアミノエチル）グリシン、p-アミノ安息香酸、アスパラギン酸、グルタミン酸等のアミノ酸、アミノ（ジ）カルボン酸及びこれらのエステルまたは無水物、2-ヒドロキシビリジン、ビリジン-2、6-ジカルボン酸等のビリジン誘導体、オクタデシルアミン、ステアリンアミン等の脂肪族アミン等のアミノ基含有化合物；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミ

ド、ベンズアミド、オキサミド、オキサミン酸等のアミド類；スクシンイミド、フタルイミド等の酸イミド、イミノ（ジ）酢酸等のイミノ（ジ）カルボン酸、イミノエーテル等のイミノ基含有化合物；パラバン酸、アロキサソ、バルビツル酸、ジアルル酸等のジカルボン酸ウレイド、オキサリル酸、マロニル酸等のウレイド酸、尿酸等のジウレイド、ウラシル等のβ-アルデヒド酸ウレイド、5-メチルヒダントイン等のα-オキシ酸ウレイド等のウレイド基含有化合物および誘導体；カルバミン酸エチル等のウレタン化合物およびこれらのN-ニトロソ化物、N-クロルアセチル化物等の誘導体；トリレンジイソシアナート、ジイソシアニルジフェニルメタン、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソシアナ酸イソブチル、イソシアナ酸フェニル等のイソシアナト基含有化合物；1,2-エポキシシクロヘキセン、1,8-シネオール、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル等の脂肪族ジグリシジルエーテル類、グリセロールトリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル類、アジピン酸ジグリシジレステル等の脂肪族および芳香族ジグリシジレステル類等の他、レゾルシンジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、エポキシ基を官能基として有するオリゴマー類などのエポキシ基を含有する化合物；イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、ビス（ジオクチルバイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、イソプロピルトリ（N-アミノエチルアミノエチル）チタネート等のチタネート系カップリング剤、メチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、III-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、III-(II-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジエトキシジメチルシラン、トリメチルエトキシシラン、ヒドロキシエチルトリエトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、ステアリルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムラウレート、アルミニウムステアレート、ジイソプロポキシアルミニウムステアレート、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系カップリング剤等の各種カップリング剤およびこれらの部分加水分解物；上記したカップリン

グ剤以外の、例えば、テトラエトキシチタン、テトラブトキシチタン、ジエチルジエトキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラメトキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、ヘキサエトキシタングステン、ジ-n-ブトキシマンガン、ジイソプロポキシコバルト、ジエトキシニッケル、ジ-n-ブトキシニッケル、トリエトキシランタン、トリエトキシイットリウム、ジエトキシ銅、ジ-n-ブトキシ銅、ペンタエトキシニオブ、ペンタ-n-ブトキシニオブ、ペンタエトキシタンタル、ペンタ-n-ブトキシタンタル、トリエトキシ鉄、トリ-n-ブトキシ鉄等の金属アルコキシド類に代表される金属水酸基および/または金属アルコキシ基を含有する有機金属化合物及びこれらの誘導体、該誘導体の具体例としてはこれらの有機金属化合物の単独または混合物を(部分的に)加水分解および/または縮合反応することによって得られる(部分)加水分解物等の縮合物;トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、(ポリオキシエチレン)ビス[ビス(2-クロロエチル)ホスフェート]等のリン酸エステル、メチルアシッドホスフェート、プロピルアシッドホスフェート、ラウリルアシッドホスフェート、ステアリルアシッドホスフェート、ビス-2-エチルヘキシルホスフェート、ジイソデシルホスフェート等の酸性リン酸エステル、トリメチルホスファイト等の亜リン酸エステル、ジメチルジチオリン酸、ジイソプロピルジチオリン酸等のチオリン酸エステル等の有機リン化合物;分子中に少なくとも1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、4級アンモニオ基等のアミノ基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、水酸基、エポキシ基等の前記した原子団を含有する分子量1000未満のオルガノポリシロキサン類;ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸(ナトリウム)、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリエチレングリコールモノラウレート、グリセロールモノステアレート等のノニオン性界面活性剤;ラウリルジメチルアミン、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド等のカチオン性界面活性剤、ラウリルベタイン、ステアリルアミンアセテート等の両性界面活性剤等、前記した原子団を有する各種界面活性剤等が例示される。

【0120】また、亜鉛イオンに多座配位することによってキレート化合物を形成するいわゆるキレート剤(多座配位子)としては、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、ベンゾイルアセトン等のβ-ジケトン類、エチレンジアミン、ジメチルグリオキシム、ベンジルジオキシム、シクロヘキサン1,2-ジオンジオキシム、ジチゾン、オキシシ、グリシン、グリコール酸、シュウ酸、カ

テコール、ジビリジル、1,10-フェナントロリン、α-ヒドロキシプロピオン酸、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、エチレングリコール等が例示される。前記したごとく、添加剤の種類、添加量によって、得られる酸化亜鉛系微粒子の単一粒子の大きさ、形状、単一粒子の分散状態や高次構造、表面極性、表面組成等が大きく異なる。例えば、メトキシポリ(オキシエチレン)モノグリコール酸等のように親水性主鎖を有する化合物を添加剤として使用すると1次粒子の大きさ、形状が揃ったしかも水等の極性溶媒に対して1次粒子の分散性に優れた酸化亜鉛系微粒子が得られ、一方、アルキルトリアルコキシシラン、オクタデシルアミン等のように疎水性または親油性の高い主鎖を有する化合物を添加剤として使用すると、1次粒子の大きさ、形状が揃ったしかもトルエン等の低極性溶媒または無極性溶媒に対して1次粒子の分散性に優れた酸化亜鉛系微粒子が得られる。

【0121】単一粒子に大きさ、形状、単一粒子の分散状態や高次構造、表面極性、表面組成などは、前記したポリマー、表面修飾剤によっても制御されることはいくまでもない。上述した添加剤の添加量は、特に限定されないが、通常、添加剤の、酸化亜鉛系微粒子分散体中に含まれる酸化亜鉛に対する重量比で表して、0.1%以上80%以下が好ましい。0.1%未満では添加剤の添加効果が実質的にみられず、一方80%を越えると酸化亜鉛系微粒子が得られない場合がある。上述した添加剤は、単独もしくは混合して使用することができ、添加する方法は特に限定されず、添加剤の種類、添加時期等に応じて適宜選択すればよい。例えば加熱中に添加する場合、添加剤を直接あるいは、アルコールをはじめとする任意の溶媒に溶解および/または希釈したものを添加する方法が例示されるが、後者の方法が反応系内に添加剤が速やかに拡散し易く、添加効果が十分発揮され易い点で好ましい。

【0122】表面修飾微粒子の製法に関して述べる。表面修飾微粒子は、任意の製法によって得られた酸化亜鉛系微粒子を、表面修飾剤と適当な条件下で混合させることにより製造され、表面修飾剤、表面修飾法は特に限定されず、表面修飾の目的によって表面修飾剤の種類、量、および表面修飾法を適宜選択すればよい。しかし、各微粒子が均等に表面修飾され、個々の微粒子に於ける表面修飾層が均質であるためには、酸化亜鉛系微粒子が溶媒中に分散された、しかも十分に攪拌された状態で、表面修飾剤が添加混合されることが好ましい。従って、好ましくは、本発明の酸化亜鉛系微粒子の製法に於いて、微粒子を製造する過程で、表面修飾剤を共存させる方法や、一旦、本発明の製法に従って、酸化亜鉛系微粒子の分散液を製造した後に、後処理的に、表面修飾剤を添加混合する方法、などが好ましい。後者の方法として

散した分散液にあるいは2次凝集した分散液に使用目的に応じて選択した表面修飾剤を適切な量、添加混合し、100℃以上の温度あるいは100℃以下の温度で、通常0.5時間～24時間程度攪拌することにより、表面の改質された表面修飾微粒子を得る方法が挙げられる。

【0123】表面修飾剤は、前記したポリマー、添加剤等と同一でも異なっても良く、これらのポリマーや添加剤と併用してもよい。また、2種以上の表面修飾剤を逐次的にあるいは同時に添加してもよい。表面修飾剤としては、前記したポリマー、添加剤以外に、例えば、メチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、III-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、III-(II-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジエトキシジメチルシラン、トリメチルエトキシシラン、ヒドロキシエチルトリエトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、ステアリルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムラウレート、アルミニウムステアレート、ジイソプロボキシアルミニウムステアレート、エチルアセトアセートアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系カップリング剤等が挙げられる。

【0124】表面修飾剤の、微粒子に対する添加量は特に限定されないが、表面修飾を目的とする場合は、その修飾効果を十分に発揮するためには、微粒子中の金属酸化物(亜鉛とIII B族、IVB族金属を金属成分とする酸化物)に対する表面修飾剤の割合が、重量比で0.01～1であることが好ましい。該重量比が1を超えても表面修飾効果が飽和するため経済的に不利となる。また、修飾効果と経済性の観点から、特に好ましい重量比は、0.02～0.5である。次に、上述した本発明に於いて、特に単一粒子の平均粒子径が0.001～0.1μmの範囲で制御された酸化亜鉛系微粒子を得るための好ましい態様について、前記の製造条件のなかで、特に以下に示す(I)～(IV)の条件が挙げられ、好ましくは(I)～(IV)のうちの2つ又は3つの条件、さらに好ましくは(I)～(IV)を全て満足する条件で行うことである。

【0125】(I)亜鉛源としては、前記亜鉛又はその化合物の内、酸化亜鉛、水酸化亜鉛および酢酸亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種以上を主成分とするもの、特に好ましくは、酸化亜鉛および/または水酸化

亜鉛を主成分とするものである。この理由としては、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、酢酸亜鉛は、加熱過程に於ける酸化亜鉛系微粒子生成反応を阻害するような不純物を実質的に含まないために、0.001～0.1μmという微細な領域で粒子径を厳密に制御することが容易である為であり、中でも酸化亜鉛、水酸化亜鉛は安価に入手できるばかりかカルボキシル基含有化合物の種類を任意に選択できることに加えて、これらの原料を用いることにより上記した粒子径範囲の微粒子が特に得られ易い為である。

【0126】(II)モノカルボン酸として、前記モノカルボン酸が常圧に於ける沸点が200℃以下の飽和脂肪酸であることである。具体的には、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸が好ましく、酢酸が特に好ましい。その理由は、混合物の調製過程から加熱する過程において反応系内に於けるカルボキシル基の含有量を制御し易く、従って粒子径を微細な領域で厳密に制御し易いからである。さらに、該飽和脂肪酸を、前記モノカルボン酸総量に占める割合で、80モル%以上の範囲で使用することが好ましい。また、モノカルボン酸の含有量は特に前記した範囲内であればさらに限定されることはないが、混合物(n)に於ける、モノカルボン酸の含有量が、酸化亜鉛に於けるZn原子に対するモル比で表して2.2～10倍モルの範囲が、2次凝集の抑制された分散性に優れる微粒子が得られる点で特に好ましい。

【0127】(III)混合物(m)の調製法としては、前記亜鉛源とモノカルボン酸とを、場合によっては前記亜鉛源とモノカルボン酸と金属(M)化合物とを混合して得られた混合物(n)を、100℃以上、好ましくは100℃以上300℃以下の温度に維持されたアルコール含有溶液に連続的又は間欠的に滴下することである。この場合、混合物(n)が液状であることが好ましく、更に亜鉛源とモノカルボン酸とが、金属(M)化合物をも含む場合には亜鉛源とモノカルボン酸と金属

(M)化合物とが相溶あるいはこれらとの相溶性の高い溶媒に溶解していることが望ましい。そのために使用する溶媒としては、後述する亜鉛源とモノカルボン酸を室温から100℃程度までの加熱により容易に溶解することができ、しかもアルコール性溶媒とも相溶性の高い点で、水、アルコール類、ケトン類、エステル類が好ましい。ここでいうアルコール類とは、前記したアルコールを全て包含する。

【0128】(IV)混合物(m)の加熱温度は、100℃以上300℃以下、特に好ましくは150℃以上300℃以下で行うことである。混合物(m)を加熱することにより、ZnO結晶が析出し、本発明の微粒子が生成するときの、混合物(m)に対するZnO換算濃度が0.5wt%以上20wt%以下、さらに2.0wt%以上10wt%未満で行うことにより、1次粒子の平均粒子径が0.001～0.1μmの範囲で、2次凝集の抑制され

た微粒子が得られやすく好ましい。さらに、平均粒子径が0.001~0.1 $\mu$ mの範囲の酸化亜鉛系微粒子に於いて、粒子径、形状を更に均一に制御する、親水性/疎水性等の表面状態を制御する、分散・凝集状態を制御する等の為の有効な方法について以下に述べる。平均粒子径が0.001~0.1 $\mu$ mの範囲の酸化亜鉛系微粒子の好ましい製法においても、前記した添加剤を前記したと同様にして使用することによって、粒子の形状、粒子の分散状態や高次構造、表面極性等の制御された酸化亜鉛系微粒子を得ることが出来る。また1次粒子の粒子径分布が揃っており、実質的に平均粒子径が前記の範囲であり、2次凝集の抑制された酸化亜鉛系微粒子を得る場合には、原料として用いる亜鉛又はその化合物を、酸化亜鉛、水酸化亜鉛及び酢酸亜鉛からなる群から選ばれ、少なくとも1種を主成分とし、塩基性炭酸亜鉛及び/又は常圧に於ける沸点が加熱温度よりも高いモノカルボン酸の亜鉛塩を副成分として含有したものを使用する方法も好ましく用いられる。該副成分の主成分に対する割合は、通常該成分中の亜鉛の原子比で0.01%以上20%以下である。該割合が0.01%未満では副成分の併用効果が不十分であり、一方20%を超えると結晶性の高い酸化亜鉛が得られない場合がある。

【0129】形状、粒子径分布の揃った、しかも分散性に優れた酸化亜鉛系微粒子を得る別法として、加熱処理過程に於いて、炭酸イオンおよび/またはCO<sub>2</sub>を共存させる方法も有効である。例えば、加熱処理過程に於ける酸化亜鉛生成反応に先立ちおよび/または該反応中に、二酸化炭素ガスを混合物(m)中に間欠または連続的に供給する、尿素、炭酸(水素)アンモニウム、塩基性炭酸亜鉛等の如く加熱条件下で二酸化炭素または炭酸イオンを生成する様な化合物を添加する方法等が例示される。上述した好ましい製法に加えて、前記した表面修飾剤で表面を改質することにより、平均粒子径が0.001~0.1 $\mu$ mの、しかも形状が制御され、粒子径分布の揃った、種々の溶媒系、塗料系、樹脂系に対して極めて優れた親和性、分散性を示す微粒子が得られる。特に、好ましい表面修飾剤の使用により、単一粒子の分散性に優れた、平均粒子径が0.05 $\mu$ m以下の微粒子

(超微粒子)分散体を得られ、これを後述する方法に従って加工することにより、種々の溶媒分散体、塗料組成物、樹脂組成物を、微粒子の微分散状態を損なうことなく、経済的に且つ容易に製造することができる。

【0130】本発明の製法のうち、特に上述した製造条件に従えば、平均粒子径が0.001~0.1 $\mu$ mの範囲で、粒子形状、表面状態、分散・凝集状態等の制御された、酸化亜鉛濃度が1~80重量%の範囲で、アルコール及び/又は前記エステル化合物及び/又は有機溶媒を溶媒とする酸化亜鉛系微粒子の分散体を得られる。本発明で得られる酸化亜鉛系微粒子の分散体は、そのまま使用することもできるが、必要に応じて、酸化亜鉛系微

粒子粉体、酸化亜鉛系微粒子を含有する塗料、溶媒置換による他の溶媒に酸化亜鉛系微粒子が分散した分散体等に容易に転換することができる。

【0131】本発明で得られた酸化亜鉛系微粒子の粉体を得る方法としては、分散体を濾過、遠心分離、溶媒蒸発など通常行われている方法に付すことによって微粒子を分離した後、乾燥する又は必要に応じて焼成する方法が採用し得る。中でも、必要に応じて分散体の濃縮操作を行った後、真空瞬間蒸発装置を用いる溶媒蒸発法による粉体化方法は、乾燥過程で起こりがちな微粒子の2次凝集が抑制される方法であるため分散性に優れた酸化亜鉛系微粒子の粉体化方法として好ましい。本発明で得られた酸化亜鉛系微粒子を含有する分散体とは異なる溶媒に酸化亜鉛系微粒子が分散した分散体を得る方法としては、上述した方法に従って粉体化した後得られた粉体を水等の置換したい溶媒に混合した後、ボールミル、サンドミル、超音波ホモジナイザーなどの機械的エネルギーにより分散させる公知の方法あるいは分散体を加熱により分散体中の溶媒の一部又は全部を蒸発・留去しつつ、置換したい溶媒を混合するいわゆる加熱溶媒置換法等が採用し得る。分散体を構成する溶媒成分としては、特に限定されず、アルコール類、脂肪族及び芳香族カルボン酸エステル類、ケトン類、エーテル類、エーテルエステル類、脂肪族及び芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類等の有機系溶剤、水、鉱物油、植物油、ワックス油、シリコーン油等が例示され、使用目的に応じて適宜選択すればよい。好ましい溶媒成分は前記したとおりである。

【0132】本発明で得られた酸化亜鉛系微粒子を含有する可塑剤分散体を得る方法としては、上述した溶媒分散体の場合と同様に、一旦粉体化された微粒子を、可塑剤または可塑剤を含む溶液などに添加混合した後、機械的エネルギーにより分散させる方法、あるいは微粒子の分散体と可塑剤または可塑剤を含む溶液とを混合し、溶媒成分を加熱により、蒸発留去せしめる方法等が採用し得る。また、可塑剤分散体を製造する際に、樹脂成分を微粒子の分散体または可塑剤と予め混合しておく等して、共存させておくことにより、微粒子、可塑剤および樹脂とのコンバウンドを製造することもできる。

【0133】本発明の酸化亜鉛系微粒子および本発明の製法により得られた酸化亜鉛系微粒子は、たとえば、これらの少なくとも一方を含む組成物として、種々の産業用途あるいは工業用途で使用される。フィルム、シート、繊維、樹脂板、ガラス、紙、化粧料などの付加価値を高めるために、フィルム、シート、繊維、樹脂板等を構成する樹脂組成物；フィルム、繊維、樹脂板、ガラス、紙等に塗装される塗料組成物；紙；化粧料等に本発明の酸化亜鉛系微粒子および本発明の製法により得られた酸化亜鉛系微粒子のうちの少なくとも1種が添加され

品)が得られる。これらの塗工品、特に塗工フィルムは、本発明の酸化亜鉛系微粒子が本来有する紫外線、赤外線遮断能を有しながら、高いガスバリアー能を有するフィルムとして、食品包装用等に於いて極めて有用である。本発明の塗料組成物を製造する方法は特に限定されない。例えば、本発明の微粒子および/または本発明の製法により得られた微粒子の粉末を、バインダー成分を含む溶媒に添加混合して分散させる方法、微粒子を溶媒に分散させた分散体とバインダー成分を含む溶媒とを混合する方法、微粒子を溶媒に分散させた分散体にバインダー成分を添加して混合する方法等が採用し得る。分散方法は、特に限定されず、例えば攪拌機、ボールミル、サンドミル、超音波ホモジナイザー等を用いた従来公知の方法が採用し得る。

【0141】本発明の塗料組成物は、前記した製造方法によって得られた酸化亜鉛系微粒子の溶媒分散体および/または可塑性分散体等の分散体に直接、バインダー成分またはバインダー成分を含む溶媒を添加混合することによっても得られる。上述した塗料組成物の製造方法に従えば、少なくとも微粒子、バインダー成分および溶媒を含む塗料組成物を得ることができる。得られた塗料組成物は、任意の基材、例えば、ポリエステルフィルム等のプラスチックフィルムまたはシート；天然繊維、合成繊維等の繊維；塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂等の透明または半透明の合成樹脂板；ガラス；紙等に塗布、乾燥することによって、酸化亜鉛系微粒子を含む膜を形成することができる。

【0142】膜を形成するために、必要に応じて、基材の変形温度以下の温度で加熱してもよい。加熱を行うのは、たとえば、バインダー成分にシリコンアルコキシド等の無機系バインダーを使用しバインダー成分の分子間の縮合反応を充分に進めることによって強靱な膜を形成したり、バインダー成分に熱硬化性樹脂を使用し熱硬化性樹脂の硬化反応を充分に進めることによって硬化膜を形成したり、バインダー成分の少なくとも1部にポリエーテルおよび/またはポリエステル等の活性水素原子を2つ以上有する樹脂とイソシアネート類等の架橋剤とを使用し最終的にポリウレタン膜を形成させたい場合など架橋反応を行う場合に架橋反応を効率良く行わせたりするためである。

【0143】本発明の塗装品におけるバインダー成分は、上記有機系および/または無機系バインダーが乾燥または乾燥硬化(乾燥架橋)してなる被膜である。本発明の塗料組成物を塗布する方法は特に限定されず、ディッピング法、スプレー法、スクリーン印刷法、ロールコート法、フローコート法等従来公知の方法が採用される。以上のようにして本発明の塗料組成物から形成された塗膜、および、以上のようにして得られた本発明の塗装品は、バインダー成分中に本発明にかかる酸化亜鉛系

微粒子が分散されて含有されている。このため、該塗膜および塗装品は、該微粒子の有する特徴が反映された機能、すなわち、(1)紫外線カット能と、(2)赤外線カット能(近赤外=熱線および遠赤外線)と、を少なくとも有し、(3)導電性の制御された塗装品を与え、さらに、

- ・超微粒子であれば可視光に対する透過性(=透明性)に優れ、
- ・中空体など複層構造の微粒子であれば光拡散性に優れる、膜を形成しうる。

【0144】また、本発明の酸化亜鉛系微粒子は、ZnOを主たる成分とするため、抗菌性にも優れ、得られた塗装品も抗菌性を有するものとなる。本発明の微粒子の全部の粒子が同様の形状を持ち、数平均粒子径0.1~10 $\mu$ mで粒子径変動係数30%以下であるときには、本発明の塗料組成物から形成された塗膜、および、本発明の塗装品は、少なくとも上記(1)~(3)の特性を有し、表面平坦性を損なわずに滑り性およびアンチブロッキング性を有するものとなる。

#### 〔2〕本発明の、樹脂組成物および樹脂成形品

本発明の樹脂組成物は、本発明の酸化亜鉛系微粒子および本発明の製法により得られた酸化亜鉛系微粒子からなる群から選ばれる少なくとも1種と、酸化亜鉛系微粒子が分散される連続相を形成しうる樹脂とを含む。酸化亜鉛系微粒子と樹脂の量は、これら両者の固形分合計重量に対して、微粒子0.1~99重量%、樹脂1~99.9重量%、好ましくは微粒子0.1~50重量%、樹脂50~99.9重量%の割合である。

【0145】微粒子の量が前記範囲を上回ると機械的強度において問題のない成形品が得られない場合があり、下回ると微粒子の配合効果が十分に発揮されないという問題がある。本発明の樹脂成形品は、本発明の樹脂組成物を、板、シート、フィルムおよび繊維からなる群から選ばれる形状に成形したものである。本発明の、樹脂組成物および樹脂成形品に使用し得る樹脂の種類は特に限定されないが、使用目的に応じて適宜選択される。樹脂としては、例えば、①ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂；ポリスチレン樹脂；塩化ビニル樹脂；塩化ビニリデン樹脂；ポリビニルアルコール；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂；ポリアミド樹脂；ポリイミド樹脂；ポリメチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル樹脂；フェノール樹脂；ユリア樹脂；メラミン樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；ポリカーボネート樹脂；エポキシ樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂、②エチレン-プロピレン共重合ゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム等の合成ゴムもしくは天然ゴムなどが例示され、いずれか1つが単独で使用されたり、または、2以上が併用されたりする。

【0146】本発明の樹脂組成物を製造する方法は特に限定されない。樹脂中に本発明の微粒子を混合、分散させることによって目的とする樹脂組成物は得られるが、例えば、ペレット状または粉末状の樹脂を熔融混練する際に、微粒子の粉末を添加混合するマスターバッチ法、樹脂を溶解した溶液に微粒子を混合分散させた後に溶媒を除去する方法等の従来公知の方法を採用できる。別法として、樹脂を製造する過程に微粒子を混合分散させる方法、例えば、樹脂がポリエステル樹脂の場合、ポリエステルの製造工程中すなわちエステル交換反応～重合反応に於ける一連の工程の任意の時期に微粒子の粉末好ましくは微粒子をポリエステル原料であるグリコールに分散させてなる分散体を添加混合する方法も採用し得る。また、成形加工時の加工性を向上したり、可とう性を付与する必要がある場合は、可塑剤を1種又は2種以上、および/または、前記した本発明の微粒子の可塑剤分散体を1種または2種以上を添加することができる。それぞれの添加量は、樹脂の種類、加工条件、使用目的等に応じて適宜選択される。可塑剤を含有する場合、可塑剤の含有量(合計)は、通常、樹脂組成物あるいは樹脂成形体の総量に対して、2～70重量%である。2重量%未満では、可塑剤を添加する効果が得られ難く、70重量%を超えると成形体としての安定した物性が得られない場合がある。

【0147】さらに、本発明の樹脂組成物および成形体は、必要に応じて、従来公知の熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、防かび剤、染料、顔料、帯電防止剤、紫外線吸収剤等の各種樹脂添加剤を通常の量で含むことができる。上述の方法に従えば、本発明の微粒子が樹脂中に分散含有された樹脂組成物が得られる。前記樹脂組成物は、ペレットなど、通常の成形材料の形態であってもよい。得られた樹脂組成物を板状、シート状、フィルム状、繊維状等に成形することによって、本発明の微粒子が含有され、以下の機能を同時に有する樹脂成形品を得ることができる。

(1) 紫外線カット能と(2) 赤外線カット能(近赤外＝熱線および遠赤外線)とを少なくとも有し、(3) 導電性の制御された樹脂成形品を与え、さらに、

・超微粒子であれば可視光に対する透過性(＝透明性)に優れ、

・中空体など複層構造の微粒子であれば光拡散性に優れる、樹脂成形品を形成しうる。

【0148】また、樹脂が、ポリ塩化ビニリデン系、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体である場合には、優れた水蒸気バリアー性の、またポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニリデン系、延伸ナイロン等である場合には、酸素、炭酸ガスなどのガスに対する優れたバリアー性を発揮する。特に該樹脂を樹脂成分とするフィルムは、本発明の酸化亜鉛系微粒子が本来有する紫外線、赤外線遮断能を有しな

から、高いガスバリアー能を有するフィルムとして、食品包装等に於いて極めて有用である。また、本発明の酸化亜鉛系微粒子は、ZnOを主たる成分とするため、抗菌性にも優れ、得られた樹脂成形品も抗菌性を有するものとなる。

【0149】本発明の微粒子の全部の粒子が同様の形状を持ち、数平均粒子径0.1～10μmで粒子径変動係数30%以下であるときには、本発明の樹脂成形品は、表面平坦性を損なわずに滑り性およびアンチブロッキング性を有する。該成形品は、フィルム状、特に延伸操作などによって延伸されたフィルムとされることによって、微粒子の存在に基づく凹凸が形成される。本発明の好ましい態様にしたがって得られた微粒子を含有せしめた場合は、微粒子の粒度分布が揃っており高分散しているために、フィルム表面の凹凸は、均一微細なものとなり、極めて平坦性に優れながら、滑り性、アンチブロッキング性に優れたフィルムとなる。例えばこのようにして得られたポリエステルフィルムは、磁気テープ用ベースフィルム、包装用フィルム、コンデンサー用フィルム等として有用である。

【0150】本発明の樹脂組成物より所望の形状の成形体を得る方法は特に限定されず、従来公知の方法をそのまま採用できる。以下に一例を挙げて説明する。本発明の微粒子の分散含有されたポリカーボネート樹脂板を得たいときには、例えば、ポリカーボネート樹脂ペレットまたは粉末と所定量の微粒子の粉末を、熔融混練することによって樹脂中に微粒子が均一に混合された組成物を得た後、そのまま連続的にあるいは一旦ペレット化した後、射出成形、押出成形、圧縮成形等によって、平面状または曲面状の板状に加工する方法が採用される。勿論、平板状成形体をさらに後加工することによって、波板状などの任意の形状に成形することも可能である。アクリル系樹脂板、塩化ビニル系樹脂板、ポリエステル系樹脂板等の樹脂板も同様にして得られる。

【0151】本発明の微粒子の分散含有されたナイロン繊維やポリエステル繊維等の繊維、ポリオレフィンフィルムやポリアミドフィルム、ポリエステルフィルム等のフィルムを得たい場合には、例えば、微粒子の粉末と樹脂ペレットまたは粉末を熔融混練することによって樹脂中に微粒子が均一に混合された組成物を得た後、そのまま連続的にあるいは一旦ペレット化した後、熔融紡糸等の従来公知の繊維化方法、あるいは押出成形によりシート状に成形した後、必要に応じて一軸または二軸に延伸操作を施すという従来公知の(延伸)フィルムの製法を採用すればよい。

【0152】本発明の樹脂成形品の中には、本発明の微粒子を含有する層を1層または2層以上含む積層フィルム・シートも含まれ、食品包装をはじめとする包装フィルムや、断熱フィルム、ガスバリアーフィルム等として使用されうる。その積層フィルム・シートの製法として

は、たとえば、

・前記した本発明の微粒子を含有するフィルム・シートを他のフィルム・シートと加熱融着による方法や接着剤(層)を用いた方法等によりラミネートする方法、

・前記した本発明の塗料組成物をフィルム・シートに塗布する方法、などが挙げられる。また、別の方法として、

・基材となるフィルム・シートあるいは他の機能性フィルム・シートを押し出し成形法によって成形する際に、①本発明の微粒子の粉末と樹脂ベレットまたは樹脂粉末、あるいは、②本発明の微粒子を予め含有してなる樹脂ベレットまたは樹脂粉末を原料として用い、共押し出すことによって積層フィルム・シートを得る方法も挙げられる。その際、使用する装置としては、多層フィルム・シートの製造に使用される従来公知の押し出し成形機を使用することができる。

【0153】本発明の微粒子の分散含有されたポリエステル繊維あるいはポリエステルフィルムを得るためには、従来公知の以下の別法も採用し得る。すなわち、ポリエステル繊維を得る方法としては、ポリエステルの製造工程中すなわちエステル交換反応～重合反応に於ける一連の工程の任意の時期に微粒子を、たとえば0.1～50重量%の割合でグリコールに分散させてなる分散体を添加混合し、ポリエステルの重合反応を完結させることによって、ポリエステル中に微粒子が分散含有されたポリエステル重合物を得た後、従来公知の方法に従って溶融紡糸する方法を採用すればよい。

【0154】一方、ポリエステルフィルムを得るためには、同様にしてポリエステル中に微粒子が分散含有されたポリエステル重合物を得た後、押し出し成形によってシート状に押し出した後、必要に応じて一軸または2軸方向に延伸処理を施す方法を採用することができる。

### 〔3〕本発明の紙

本発明の紙は、抄造されたバルブと、前記バルブ中に分散された本発明の酸化亜鉛系微粒子および本発明の製法により得られた酸化亜鉛系微粒子からなる群から選ばれた少なくとも1種とを有する。酸化亜鉛系微粒子の量は、バルブに対して0.01～50重量%、好ましくは0.1～20重量%である。前記範囲を下回ると微粒子の添加効果が不十分であるという問題があり、上回ると紙の機械的特性を低下させるという問題がある。

【0155】紙とは、本発明の微粒子を含有するものであればよく、例えば内添紙、塗工紙、含浸紙、フィルムラミネート紙等の加工紙が例示される。内添紙とは、バルブの叩解時から抄紙されるまでの工程に於いて該微粒子を任意の時期に添加混合せしめることにより得られる、該微粒子を紙の内部および/または外表面に分散含有する紙を意味する。微粒子の添加混合方法は特に限定されず、通常、本発明の微粒子を粉体のまま、あるいは、水等に分散せしめた分散液の状態で行うことができ

る。また、抄紙、乾燥するまでの工程は、従来公知の抄紙方法に準じて行えばよい。用いられる原料も従来公知のものをそのまま使用できる。例えば、バルブをバルバー等によって叩解することによってバルブスラリーを調製する。該スラリーに本発明の微粒子の水性分散液を添加混合した後、抄紙工程、乾燥工程を経て、微粒子の分散含有された紙を得ることができる。この際、必要に応じて、サイズ剤、硫酸バンド、紙力増強剤等を任意の段階で添加しても良い。

【0156】塗工紙とは、該微粒子が含有された塗料を紙基材上に塗布、乾燥することにより該微粒子を含有する膜の形成されたものである。含浸紙とは、該微粒子が分散含有されたバインダーを含むまたは含まない水性または有機溶媒分散液等に紙基材を含浸、乾燥することにより、該微粒子が紙の内外表面に固着してなるものを意味する。これら、塗工紙、含浸紙の製法は特に限定されず、本発明の微粒子を使用することを除けば、従来公知の一般的な製法により得られる紙を基材とし、従来公知の塗工法、含浸法をそのまま適用できる。

【0157】使用する微粒子を含有する塗料組成物、分散液の組成、使用する溶媒、バインダーの種類およびこれらの調製方法等は、従来公知の原料をそのまま使用でき、従来公知の調製方法に従って調製すればよい。塗料組成物、分散液に於ける微粒子の含有量は、固形分中0.1～100重量%の範囲であればさらに限定されず、使用目的等によって適宜選択される。ここでいう固形分とは、該塗料、分散液中に含有される本発明の微粒子とバインダーの総量を意味する。塗工紙を作るために使用される塗料組成物としては、上述の本発明の塗料組成物のうちの溶媒を含むものが挙げられる。塗工紙を作るために使用される分散液の分散媒としては、上述の本発明の塗料組成物に使用される溶媒が挙げられる。塗料組成物中に、その使用目的に応じて、これら以外の顔料、耐水化剤、潤滑剤、消泡剤、流動変性剤、保水剤等の添加剤を混合せしめてもよい。

【0158】フィルムラミネート紙は前記した方法に従って得られた該微粒子を分散含有する高分子フィルムを紙基材に貼り付けてなるものを意味する。高分子フィルムとしては、上述の本発明の樹脂成形品が使用される。以上の製造方法に従って得られる本発明の微粒子を配合してなる紙は、外観に優れる紙として有用である。得られる紙の用途は任意であり、例えばアート紙、壁紙をはじめ多様な用途で使用することができるものである。本発明の微粒子の全部の粒子が同様の形状を持ち、数平均粒子径0.1～10 $\mu$ mで粒子径の変動係数30%以下であるときには、従来にない表面平坦性を有し、且つ印刷適性の改善された紙を得ることができる。

### 【0159】〔4〕本発明の化粧料

本発明の化粧料は、本発明の酸化亜鉛系微粒子および本発明の製法により得られた酸化亜鉛系微粒子からなる群

から選ばれる少なくとも1種を0.1重量%以上含有する。酸化亜鉛系微粒子の量は、通常、化粧料の固形分の合計重量に対して0.1~50重量%である。上記必須成分の他に目的に応じて、①液体油脂、固体油脂、ロウ類、炭化水素等の油分と、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール類と、からなる群から選ばれる少なくとも1つ、②界面活性剤、増粘剤、香料、薬剤、酸化防止剤、キレート剤、色素、水、防腐・防カビ剤からなる群から選ばれる少なくとも1つなど、通常、化粧料に用いられる成分が本発明の効果を損なわない範囲で配合される。さらに、③カオリン、タルク、マイカ等の体質顔料と、酸化鉄系、TiO<sub>2</sub>系等の無機着色顔料と、赤色202、黄色4等の有機着色顔料とからなる群から選ばれる少なくとも1つ、および/または、④安息香酸系、桂皮酸系、サリチル酸系、ベンゾフェノン系等の有機系紫外線吸収剤からなる群から選ばれる少なくとも1つも、本発明の微粒子と併用することができる。

【0160】本発明の化粧料は、紫外線、熱線を遮蔽することのできる化粧料である。即ち、本発明の化粧料に於ける微粒子の配合目的は、主に日焼け止め、美観の付与にある。本発明の化粧料の用途は特に限定されず、パウダー状、クリーム状あるいは油性ファンデーション、化粧水、乳液、化粧油、クリーム等のフェーシャル化粧料、口紅、アイシャドー等のメーキャップ化粧料等として使用することができる。該化粧料の組成は、該微粒子を含有するものであれば、さらに限定されず、化粧料の用途（種類）に応じた従来公知の化粧料組成物中に該微粒子を含有せしめたものである。従って、一般に化粧料で使用されている原料をそのまま使用することができ

る。

【0161】従って、本発明の化粧料を製造する方法は特に限定されず、化粧料の用途（種類）に応じた従来公知の化粧料組成物を製造する任意の時期に該微粒子を、必要量を添加混合し分散せしめればよい。本発明の微粒子は、凝集しにくく、通常の化粧料組成物に対して容易に分散し得るものである。従って、該微粒子の分散方法は、一般に化粧料粉末に用いられている混合分散方法をそのまま適用できるとともに該方法に従えば該微粒子が高分散した化粧料が得られる。また、該微粒子を添加混合する際、該微粒子はそのまま添加混合してもよいが、必要に応じて、例えばアニオン性、カチオン性、ノニオン性および両性等の界面活性剤、金属石鹸、シリコン等による、化粧料粉末に一般に用いられている親油化あるいは親水化等を目的とした表面処理法を行ってもよい。表面処理は、添加混合に先だって行ってもよく、あるいは添加混合過程で行ってもよい。

【0162】本発明の化粧料は、(1)紫外線カット能と(2)赤外線カット能(近赤外=熱線および遠赤外線)とを少なくとも有し、さらに、

・超微粒子であれば可視光に対する透過性(=透明性)に優れ、

・中空体など複層構造の微粒子であれば光拡散性に優れる、ものである。

【0163】また、本発明の酸化亜鉛系微粒子は、ZnOを主たる成分とするため、抗菌性にも優れ、得られた化粧料も抗菌性を有するものとなる。本発明の微粒子が、結晶の間に細孔を有するか、および/または、中空である場合には、本発明の化粧料は、保湿性、しっとり感を持つことができ、香料などを微粒子に保持させることにより香料などの徐放機能を持たせることも可能である。なお、本発明の、酸化亜鉛系微粒子の溶媒分散体、酸化亜鉛系微粒子の可塑性分散体についてはすでに上で説明したとおりである。

【0164】ただし、本発明の微粒子および本発明の製造方法により得られた微粒子の用途は上述したものに限定されない。

【0165】

【作用】酸化亜鉛は高い紫外線遮蔽能を有するが、熱線遮蔽能を有しない。一方、IIIB族金属元素やIVB族金属元素の酸化物も熱線遮蔽能を有しない。しかし、IIIB族金属元素やIVB族金属元素を添加して酸化亜鉛をこれらの金属と結晶性の共沈体とすると両金属元素の相乗作用で熱線遮蔽能が出てくる。ここに、紫外線遮蔽能とは、紫外線のうち、360nm以上の波長に吸収端を有する吸収性を指し、熱線遮蔽能とは、熱線領域のうち、2.0μm以下にカットオフ波長を有する遮蔽性を指す。

【0166】この場合、この酸化亜鉛系微粒子は結晶性の共沈体であることが重要である。非結晶性であれば共沈体であっても熱線遮蔽能が生じず、また、非結晶性共沈体を焼成して結晶化した酸化亜鉛系微粒子は結晶性ではあるが熱線遮蔽能を有しない。酸化亜鉛にIIIB族金属元素やIVB族金属元素を添加すると酸化亜鉛に導電性を付与することもできる。

【0167】

【実施例】本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。得られた酸化亜鉛系微粒子の分散体について、含有される微粒子の結晶性、粒子形状、1次粒子径、分散・凝集状態、微粒子濃度、組成等の物性又は物性値は以下の方法により分析、評価した。分析、評価に先だって粉末化する必要がある場合は、特に断りのない限り、以下の方法に従って、粉末化した後、得られた粉末を測定試料とした。また、粉体化したものについては、そのまますべての分析に供した。

【0168】(粉末試料の作製法)得られた分散体中の微粒子を遠心分離操作によって分離した後、80℃にて真空乾燥し、揮発成分を完全に除去して微粒子の粉末を得、これを粉末試料とした。

(結晶性) 粉末X線回折測定により評価した。

(粒子形状) 1万倍の走査型電子顕微鏡又は透過型電子顕微鏡により判定した。

【0169】(平均粒子径) 1万倍の走査型電子顕微鏡像又は透過型電子顕微鏡像の任意の粒子100個の粒子径を実測して、下記の式より求めた。走査型電子顕微鏡像の場合、測定に先だって貴金属合金の蒸着処理を行うが、蒸着層の厚みの分だけ、得られる粒子径の値は、透過型電子顕微鏡像のそれに比べて、大きくなるので補正した後の値で示した。

【0170】

【数1】

$$d_n = \left( \sum_{i=1}^n D_i / n \right)$$

(ここで、 $d_n$  は数平均粒子径であり、 $D_i$  は個々の粒子の粒子径(長径、ただし、 $d_n$  が厚みの平均径であるときには厚み)であり、 $n$  は粒子数である。)

【0171】

【数2】

$$\text{長短度} = \left[ \sum_{i=1}^n (L_i / B_i) \right] / n$$

(ここで、 $L_i$  は個々の粒子の長径であり、 $B_i$  は個々の粒子の短径であり、 $n$  は粒子数である。)

【0172】

【数3】

基準

(紫外線カット能)

波長350nmに於ける透過率:  $\leq 1\%$  ◎  
 $1 \sim 10\%$  ○  
 $> 10\%$  ×

(熱線カット能)

波長2μmに於けるカット量:  $> 40\%$  ○  
 $20 \sim 40\%$  △  
 $< 20\%$  ×

\*熱線カット量: [基材に於ける波長2μmに対する光透過率(%)]

- [塗装品に於ける波長2μmに対する光透過率(%)]

(可視光透過性)

波長600nmに於ける透過率:  $\geq 80\%$  +++  
 $70 \sim 80\%$  ++  
 $60 \sim 70\%$  +  
 $< 60\%$  -

参考) 使用したガラス基板の透過率

波長	350nm	600nm	2μm
透過率(%)	86	91	91

(塗装品等の光学的特性) 分光特性については、自記分光光度計(UV-3100、(株)島津製作所)により、照射波長2200~200nmに於ける、各波長光に対する透過率を測定評価した。

\*

$$\text{偏平度} = \left[ \sum_{i=1}^n (L_i / T_i) \right] / n$$

(ここで、 $L_i$  は個々の粒子の長径であり、 $T_i$  は個々の粒子の厚みであり、 $n$  は粒子数である。)

【0173】(分散体中の微粒子濃度) 分散体の一部を100℃に於て溶媒等の揮発成分を完全に除去し得るまで真空乾燥することにより乾燥粉末を得、これを空气中、500℃で1時間加熱したときの残分を金属酸化物として、金属酸化物分の分散体に対する重量分率を求め、この値を分散体中の微粒子濃度(金属酸化物換算濃度)とした。

(微粒子組成) 粉末試料を、蛍光X線分析、原子吸光分析及び重量分析等より求めた。

(微粒子の熱線カット性能) 反応により得られた微粒子分散体を微粒子濃度10重量%に濃縮することにより、濃縮分散体を得、該濃縮分散体を、バーコーターを用いて、厚さ2mmのガラス板上に塗布し、乾燥(窒素雰囲気下80℃)することによって乾燥膜を得る。塗布量を微粒子換算で1~10g/m<sup>2</sup>の範囲で種々変え、各乾燥膜の分光特性(波長2200~200nm)を、自記分光光度計(UV-3100、(株)島津製作所)により測定する。得られた分光曲線より、塗布量が微粒子換算で3g/m<sup>2</sup>の場合の膜について、以下の基準に比較して、各性能を評価する。

【0174】

\*

評価

50 熱線カット量: 基材自体の波長2μmに対する光透過率

(%) - 塗装品の波長2  $\mu\text{m}$ に対する光透過率 (%)  
 [微粒子を含有する／しない成形成品の場合は、100  
 (%) - 成形成品の波長2  $\mu\text{m}$ に対する光透過率 (%) ]  
 紫外線カット能：波長350 nmに於ける光透過率で上  
 記の基準に従って評価した。

【0176】全光線透過率とヘイズ：濁度計 (NDH-1001 DP 日本電色工業 (株)) により、測定評価した。

(微粒子の導電性) 前記した粉末試料0.1 mlを、予め、金の極型電極を蒸着したバイレックス (登録商標) 10  
 ガラス (1.5 cm角) と何も蒸着していないバイレックス

\* クスガラス (1.5 cm角) の間に挟み、一定圧力を印加した状態で、温度20°C、相対湿度60%の雰囲気下、遮光状態で1時間放置した後、クスレー社製エレクトロメータ617型を用いて、同条件下に於ける、電流値 (暗電流) を測定し、抵抗値 ( $\Omega$ ) に換算し評価した。

【0177】標準試料として、市販の酸化亜鉛 (堺化学製、亜鉛華1号特製) を用い、これの抵抗値と粉末試料の抵抗値の相対値で導電性を評価した。すなわち、標準試料の抵抗値/実施例または比較例の試料の抵抗値 = r  
 とすると

r の範囲		導電性
$1 \times 10^{-1} \leq r < 1 \times 10^1$	X	
$1 \times 10^1 \leq r < 1 \times 10^2$	+	
$1 \times 10^2 \leq r < 1 \times 10^3$	++	
$1 \times 10^3 \leq r$	+++	

〔微粒子分散体の製造〕

#### 実施例 I-1

攪拌機、滴下口、温度計、還流冷却器を備えた10 Lのガラス製反応器中で、酢酸1.6 kg及びイオン交換水1.6 kgの混合溶媒に酸化亜鉛粉末0.3 kg、酢酸インジウム2水和物36.3 gを添加混合した後、攪拌しながら100°Cまで昇温することにより、均一溶液の亜鉛含有溶液 (A1) を得た。

【0178】次に、外部より熱媒加熱し得る、攪拌機、滴下口、温度計、留出ガス出口を備えた20 Lのガラス製反応器に、2-ブトキシエタノール14 kgを仕込み、内温を153°Cまで加熱昇温し保持した。これに、100°Cに保持された亜鉛含有溶液 (A1) 全量を、定量ポンプにより30分かけて滴下した。ボトムの温度は153°Cから131°Cまで変化した。滴下終了後、内温を168°Cまで昇温した時点で、ラウリン酸36.9 gを溶解した2-ブトキシエタノール溶液400 gを1分かけて添加し、さらに該温度で5時間加熱保持することにより、青灰色の分散体 (D1-1) 7.89 kgを得た。分散体 (D1-1) は、平均粒子径が5 nmの薄片状の微粒子が3.5重量%の濃度で分散したものであった。分散体中の微粒子は、X線回折学的には結晶性酸化亜鉛であり、金属酸化物含有量94.5重量%、Inが金属原子総量に対し原子数比で3.0%の組成からなる微粒子であった。

【0179】得られた分散体、および微粒子の物性を表3に示す。

#### 実施例 I-2

実施例 I-1 に於ける亜鉛含有溶液 (A1) に於ける原料の種類、量を表1に示す如く変えた以外は、実施例 I-1 と同様にして亜鉛含有溶液 (A2) を得、さらに、実施例 I-1 に於ける2-ブトキシエタノール仕込量を12 kgとし、ラウリン酸を添加しなかった以外は、実施例 I-1 と同様にして、分散体 (D1-2) を得た。

導電性

得られた分散体、および微粒子の物性を表3に示す。

【0180】実施例 I-2 で得られた分散体 (D1-2) 227重量部にオクタデシルトリエトキシシラン1重量部を添加し攪拌した後、エバポレータに於いて、減圧下、バス温度130°Cで、加熱溶媒除去し、さらに100°Cで真空乾燥処理することにより微粒子粉末 (P1-2-1) 12重量部を得た。

#### 実施例 I-3

実施例 I-1 と同様の、攪拌機、滴下口、温度計、還流冷却器を備えた10 Lのガラス製反応器中で、酢酸2.2 kg及びイオン交換水2.2 kgの混合溶媒に酢酸亜鉛2水和物0.809 kgを添加混合した後、攪拌しながら100°Cまで昇温することにより、均一溶液の亜鉛含有溶液 (A3) を得た。

【0181】次に、外部より熱媒加熱し得る、攪拌機、滴下口、温度計、留出ガス出口を備えた20 Lのガラス製反応器に、2-ブトキシエタノール8 kgと酢酸エチレングリコール-n-ブチルエーテル5 kgを仕込み、内温を162°Cまで加熱昇温し保持した。これに、100°Cに保持された亜鉛含有溶液 (A3) 全量を、定量ポンプにより30分かけて滴下した。滴下終了後、内温を168°Cまで昇温した時点で、アルミニウムトリス (sec-ブトキシド) 90.8 gを2-ブトキシエタノール400 gに均一溶解した溶液を一気に添加し、さらに170°Cで5時間加熱保持することにより、分散体 (D1-3) を得た。

【0182】得られた分散体、および微粒子の物性を表3に示す。

#### 実施例 I-4

実施例 I-1 と同様の、攪拌機、滴下口、温度計、還流冷却器を備えた10 Lのガラス製反応器中で、酢酸2.2 kg及びイオン交換水2.2 kgの混合溶媒に酢酸亜鉛2水和物0.809 kg、アルミナゾル-200 (日産化学社製、AS-200、A1203) を順次添加混

合した後、攪拌しながら100℃まで昇温することにより、均一溶液の亜鉛含有溶液(A4)を得た。次に、外部より熱媒加熱し得る、攪拌機、滴下口、温度計、留出ガス出口を備えた20Lのガラス製反応器に、2-ブトキシエタノール14kgを仕込み、内温を150℃まで加熱昇温し保持した。これに、100℃に保持された亜鉛含有溶液(A4)全量を、定量ポンプにより30分かけて滴下した。滴下終了後、内温を168℃まで昇温した時点で、ポリエチレングリコール(平均分子量6000)30.0gを2-ブトキシエタノール100gに均一溶解した溶液を数秒間で添加し、さらに170℃で5時間加熱保持することにより、分散体(DI-4)を得た。

【0183】得られた分散体、および微粒子の物性を表3に示す。

#### 実施例1-5

実施例1-1と同様の、攪拌機、滴下口、温度計、逕流冷却器を備えた10Lのガラス製反応器中で、酢酸1.5kg及びイオン交換水1.5kgの混合溶媒に酸化亜鉛0.30kgを添加混合した後、攪拌しながら80℃まで昇温することにより、均一溶液の亜鉛含有溶液(A5)を得た。次に、外部より熱媒加熱し得る、攪拌機、滴下口、温度計、留出ガス出口を備えた20Lのガラス製反応器に、2-ブトキシエタノール14kgとエチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート60.6gを仕込み、内温を150℃まで加熱昇温し保持した。これに、80℃に保持された亜鉛含有溶液(A5)全量を、定量ポンプにより30分かけて滴下した。滴下終了後、内温を170℃まで昇温し、170℃で5時間加熱保持することにより、分散体(DI-5)を得た。

【0184】得られた分散体、および微粒子の物性を表3に示す。さらに分散体(DI-5)中に含有されている微粒子を遠心分離操作によって分散媒から分離し、分離された微粒子をメタノールで洗浄した後、50℃で24時間真空乾燥(10 Torr)することによって微粒子粉体(PI-5)を得た。得られた微粒子粉体(PI-5)は、厚みの平均径が0.025μm、長径の平均粒子径0.08μm、長短度2、偏平度3.2であり、金属酸化物含有量87.3重量%、Alが金属原子総量に対し原子数比で5.5%の組成からなり、結晶性酸化亜鉛のX線回折パターンを示す薄片状(りん片状)の結晶が2〜5層積層した微粒子であった。

#### 【0185】比較例1-1

実施例1-1に於いて、酢酸インジウムを使用せず、2-ブトキシエタノールの仕込量を12.0kgとした以外は、実施例1-1と同様にして微粒子分散体(DI-R1)を得た。得られた分散体、および微粒子の物性を表3に示す。

#### 実施例1-6

攪拌機、滴下口、温度計、逕流冷却器を備えた10Lのガラス製反応器中で、酢酸1.6kg及びイオン交換水1.6kgの混合溶媒に酸化亜鉛粉末0.3kg、酢酸インジウム2水和物36.3gを添加混合した後、攪拌しながら100℃まで昇温することにより、均一溶液の亜鉛含有溶液(A6)を得た。

【0186】次に、外部より熱媒加熱し得る、攪拌機、滴下口、温度計、留出ガス出口を備えた20Lのガラス製反応器に、2-ブトキシエタノール12kgを仕込み、内温を158℃まで加熱昇温し保持した。これに、100℃に保持された亜鉛含有溶液(A6)全量を、定量ポンプにより60分かけて滴下した。滴下終了後、内温を168℃まで昇温した時点で、アクリル系ポリマー：メタクリル酸メチル-ヒドロキシエチルメタクリレート-マレイン酸共重合体(重量比で8:1:1、重量平均分子量4,500)300.0gを含有する2-ブトキシエタノール溶液500gを1分間で添加し、さらに168℃で5時間加熱保持することにより、青灰色の分散体(DI-6)9.80kgを得た。

【0187】分散体(DI-6)は、平均粒子径が20nmの微粒子が3.1重量%の濃度で分散したものであった。分散体中の微粒子は、X線回折学的には結晶性酸化亜鉛であり、金属酸化物含有量55重量%、Inが金属原子総量に対し原子数比で3.0%の組成からなる微粒子であった。さらに、該微粒子は透過型電子顕微鏡観察により、金属酸化物表面が添加したアクリル系ポリマーで被覆されたものであることが確認された。次に、分散体(DI-6)中に含有されている微粒子を遠心分離操作によって分散媒から分離し、分離された微粒子をイソプロピルアルコールで洗浄した後、50℃で24時間真空乾燥(10 Torr)することによって微粒子粉体(PI-6)を得た。

【0188】得られた微粒子粉体(PI-6)中の微粒子は、分散体中に於けるものと実質的に変わらないものであることが確認された。さらに、微粒子粉体(PI-6)は、メタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、2-エトキシエタノール等のアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸ブチル、酢酸エチル等のエステル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族化合物など有機溶媒に対する分散性に優れるものであり、容易に単粒子状に再分散するものであった。

#### 【0189】実施例1-7

攪拌機、滴下口、温度計、逕流冷却器を備えた10Lのガラス製反応器中で、酢酸1.6kg及びイオン交換水1.6kgの混合溶媒に酸化亜鉛粉末0.3kg、酢酸インジウム2水和物36.3gを添加混合した後、攪拌しながら100℃まで昇温することにより、均一溶液の亜鉛含有溶液(A7)を得た。次に、外部より熱媒加熱し得る、攪拌機、滴下口、温度計、留出ガス出口を備え

た20Lのガラス製反応器に、2-ブトキシエタノール12kgを仕込み、内温を158℃まで加熱昇温し保持した。これに、100℃に保持された亜鉛含有溶液(A7)全量を、定量ポンプにより30分かけて滴下した。滴下終了後、内温を168℃まで昇温した時点で、メタクリル酸メチル-アクリル酸共重合体(重量比で9:1、重量平均分子量7,200)50.0gを含有する2-ブトキシエタノール溶液400gを数秒間で添加し、さらに168℃で5時間加熱保持することにより、青灰色の分散体(D1-7)11.79kgを得た。分散体(D1-6)は、約20~30nmの微結晶が厚み0.2μmの外殻層を形成する、中空体構造の、平均粒子径0.5μm、微粒子中の金属酸化物含有量86.0重量%の球状微粒子が、3.1重量%の濃度で分散して成る分散体であった。

【0190】さらに、分散体(D1-7)中に含有されている微粒子を遠心分離操作によって分散媒から分離し、分離された微粒子をイソプロピルアルコールで洗浄した後、50℃で24時間真空乾燥(10 Torr)することによって微粒子粉体(P1-7)を得た。得られた微粒子粉体(P1-7)は、平均粒子径0.5μm、金属酸化物含有量86.0重量%、Inが金属原子総量に対し原子数比で3.0%の組成からなり、結晶性酸化亜鉛のX線回折パターンを示す球状微粒子であった。さらに、微粒子の内部構造は、約25nmの粒状の金属酸化物微粒子とメタクリル酸メチル-アクリル酸共重合体が外殻に局在化する中空体微粒子であることが確認された。中空部分の直径は平均で0.1μmであった。また、微粒子表面は、凹凸に富むものであることが走査型電子顕微鏡観察により確認された。

【0191】さらに、微粒子粉体(P1-7)は、メタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、2-エトキシエタノール等のアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸ブチル、酢酸エチル等のエステル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族化合物など有機溶媒に対する分散性に優れるものであった。

#### 実施例1-8

実施例1-7に於いて、酢酸インジウム2水和物36.3gの代わりに酢酸インジウム2水和物72.5g、メタクリル酸メチル-アクリル酸共重合体の2-ブトキシエタノール溶液の代わりにポリメチルメタクリレート(PMMA、重量平均分子量:6万)30gを溶解したブロビレングリコールメチルエーテルアセテート溶液800gを使用する以外は、実施例1-6と同様にして、反応を行うことにより、青灰色の分散体(D1-8)10.0kgを得た。

【0192】さらに分散体(D1-8)中に含有されている微粒子を遠心分離操作によって分散媒から分離し、分離された微粒子をイソプロピルアルコールで洗浄した

後、50℃で24時間真空乾燥(10 Torr)することによって微粒子粉体(P1-8)を得た。得られた微粒子粉体(P1-8)は、平均粒子径3.0μm、金属酸化物含有量90.1重量%、Inが金属原子総量に対し原子数比で5.8%の組成からなり、結晶性酸化亜鉛のX線回折パターンを示す球状微粒子であった。さらに、微粒子の内部構造は、約20nmの粒状の金属酸化物微粒子がPMMA中に均一に分散したものであることが確認された。

#### 【0193】実施例1-9

実施例1-7に於いて、酢酸インジウム2水和物36.3gの代わりに酢酸インジウム2水和物6.05g、メタクリル酸メチル-アクリル酸共重合体の2-ブトキシエタノール溶液の代わりに乳酸7gを溶解した2-ブトキシエタノール溶液200gを使用する以外は、実施例1-7と同様にして、反応を行うことにより、青灰色の分散体(D1-9)を得た。さらに分散体(D1-9)中に含有されている微粒子を遠心分離操作によって分散媒から分離し、分離された微粒子をメタノールで洗浄した後、50℃で24時間真空乾燥(10 Torr)することによって微粒子粉体(P1-9)を得た。

【0194】得られた微粒子粉体(P1-9)は、平均粒子径1.2μm、金属酸化物含有量96.0重量%、Inが金属原子総量に対し原子数比で0.5%の組成からなり、結晶性酸化亜鉛のX線回折パターンを示す球状微粒子であった。さらに、微粒子の内部構造は、長径0.3μm、偏平度18の薄片状の金属酸化物微粒子が密に積層したものであり、中空径0.6μmの中空体微粒子であった。さらに、微粒子粉体(P1-9)は、水、メタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、2-エトキシエタノール等のアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸ブチル、酢酸エチル等のエステル類などの極性溶媒に対する分散性に優れる微粒子粉末であった。

#### 【0195】実施例1-10

実施例1-1における亜鉛含有溶液(A1)における原料の種類・量を表2に示すごとく変えた以外は、実施例1-1と同様にして亜鉛含有溶液(A10)を得、さらに、実施例1-1における2-ブトキシエタノール仕込み量を12kgとし、ラウリン酸の代わりにモノエタノールアミン30.0gを添加した以外は、実施例1-1と同様にして分散体(D1-10)を得た。得られた分散体、および微粒子の物性を表3に示す。実施例1-1、比較例1-1に於いて得られた分散体(D1-1)、(D1-R1)をそれぞれエバポレータに於いて、減圧下、バス温度130℃で、微粒子濃度が10重量%となるように濃縮し、濃縮分散体(D1-1C)、(D1-RC)を得た。各濃縮分散体100重量部にアクリル系樹脂溶液:アロセト5210(固形分45重

重%, (株)日本触媒製) 1. 11重量部を添加混合した後2時間攪拌することにより、塗布液を調製した。

【0196】予め、金の楕型電極を蒸着したバイレックスガラス上に、各塗布液を用いて、スピンコーターにより成膜し、常温で乾燥し、50℃で加熱乾燥することにより、乾燥膜(DI-1M)、(DI-RM)を得た。得られた膜はいずれも厚み1.0μmの均質な膜であった。各乾燥膜を温度20℃、相対湿度60%の雰囲気下、遮光状態で1時間放置した後、ケスレー社製エレクトロメータ617型を用いて、同条件下に於ける、表面抵抗値を測定した結果、以下のとおりであった。

DI-1M 2.7×10<sup>11</sup>Ω/□

DI-RM 3.9×10<sup>11</sup>Ω/□

さらに、DI-1Mについて、温度20℃、以下の相対湿度雰囲気下で1時間放置したときの遮光状態に於ける表面抵抗値を測定した結果を以下に示す。

【0197】

相対湿度 表面抵抗値(Ω/□)

20% 1.9×10<sup>11</sup>

60% 2.7×10<sup>11</sup>

85% 2.8×10<sup>11</sup>

実施例I-2~I-5に於いてそれぞれ得られた分散体(DI-2)~(DI-5)についても同様に塗布液を調製し、厚み1μmの膜に成膜し、温度20℃、相対湿度60%の雰囲気下での表面抵抗値を測定した結果、いずれの膜の表面抵抗値(単位:Ω/□)も10<sup>11</sup>オーダーもしくは10<sup>12</sup>オーダーであり、しかも、実施例I-1の場合と同様に湿度によらず表面抵抗値は一定であることが確認された。

【0198】以上の結果から、実施例I-1~I-5に於いて得られた各分散体中の微粒子は、従来の酸化亜鉛に比べて導電化された導電性微粒子であり、しかも、実質的に湿度依存性のないものであることが確認された。従って、本発明で得られる微粒子(分散体)は例えば帯電防止膜の好適な原料であるといえる。実施例I-2および比較例I-1で得られた分散体(DI-2)、分散体(DI-R1)より、前記した方法に従って、粉末試料を得、X線回折測定を行った結果(各粉末のX線回折パターン)を、図2に示す。図2において、横軸は回折角度(2θ)〔単位:°〕、縦軸は強度〔cps〕である。図2にみるように、DI-2およびDI-R1は、いずれもZnOに帰属されるシャープな回折ピークを示すことがわかる。

【0199】比較例I-2

重炭酸アンモニウム35.0gをイオン交換水500gに溶解することによりA液を得た。硫酸アルミニウム水和物(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O, n=14~18)6.1778gをイオン交換水に溶解して50gとしB液を得た。酸化亜鉛(フランス法1号特注、堺化学製)100gをイオン交換水180gに添加混合し、スラリーCを得た。

シリカ微粉末(エアロジル200, 日本エアロジル社)1.00gをイオン交換水50gに添加混合し、攪拌することにより、分散液Dを得た。

【0200】室温にて、液Aを攪拌しながら、液Aに液Bを添加することにより、混合物を得た。該混合物は、混合後すみやかに乳濁した。得られた乳濁物をそのまま、10分間攪拌した。次に、外部より熱媒加熱し得る、攪拌機、滴下口、温度計、還流冷却器を備えた1Lのガラス製反応器中に、スラリーCを仕込み、室温で攪拌しながら、滴下口より、先に得られた乳濁物を添加混合し、熱媒温度を80℃に設定して昇温を開始した。約30分後、内温が61℃に達した時点で、分散液Dを添加混合し、加熱下で1時間攪拌を続けた。1時間後、内温が76.6℃の時点で、攪拌は続けながら、加熱を停止し、放冷した。内温が室温になった時点で、得られたスラリー全量を減圧濾過によって、微粒子を分離し、さらに、イオン交換水で十分に洗浄した後、50℃で12時間真空乾燥し、さらに100℃で4時間、真空乾燥することにより、白色粉末を得た。

【0201】得られた白色粉末は、X線回折測定の結果、ZnOに帰属する回折ピーク以外に塩基性炭酸亜鉛Zn<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>Oと考えられる不純物ピークの混在する回折パターンを示すものであり、ZnOの結晶性は低いものであることが確認された。該粉末のX線回折パターンを図3に示す。

比較例I-3

塩化亜鉛(ZnCl<sub>2</sub>)8.3753g, 塩化アルミニウム(AlCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O)0.3167gをイオン交換水50gに溶解させることにより均一溶液を得た。次に、該溶液を室温で攪拌しながら、14wt%アンモニア水を滴下し、pH8.21になった時点で滴下を終了した。14wt%アンモニア水の滴下量は20.0gであった。

【0202】滴下終了後、10分間攪拌した後、全量を濾過し、さらに水洗を十分に行った後、遠心分離操作によって微粒子分を取り出し、50℃で12時間、さらに100℃で4時間真空乾燥を行うことにより、白色粉末を得た。得られた白色粉末は、X線回折測定の結果、ZnOに帰属される回折ピークを示さないものであることが確認された。該粉末のX線回折パターンを図3に示す。

比較例I-4

比較例I-2と全く同様にして、白色粉末を得た後、該白色粉末を、加熱焼成炉中で、窒素雰囲気下、室温より640℃に昇温し、640℃で1時間保持した後、室温まで冷却することにより、灰白色の粉末を得た。

【0203】得られた粉末は、X線回折測定の結果、ZnO結晶であることが確認された。該粉末のX線回折パターンを図3に示す。また、得られた粉末を利用して、下記組成の塗料を作成し、ガラス基板上に成膜し、厚み3.1μmの膜の形成された塗装品(II-R4C)を得た。得られた塗装品(II-R4C)は、ヘイズ値が78

%と高い白濁したものであり、可視光に対する透明性が低く、紫外線(UV)に対しては遮蔽性を示すものの、熱線遮蔽性を示さないものであった。塗装品(II-R4C)の分光透過率曲線を図4に示す。

#### 【0204】

##### (塗料組成)

粉末 10重量部  
2-ブトキシエタノール 90重量部  
アクリル系樹脂溶液\* 50重量部  
\*アロセット5247(日本触媒製、固形分45重量%)をトルエンで固形分濃度20重量%に希釈したもの(塗料化方法)粉末を2-ブトキシエタノールに添加混合後、超音波ホモジナイザーで20分間分散処理を行った後、アクリル樹脂溶液を添加し、攪拌を2時間行った。さらに、超音波ホモジナイザーで20分間分散処理を施すことにより塗料を得た。

#### 【0205】比較例1-5

比較例1-3と全く同様にして、白色粉末を得た。該白色粉末を、加熱焼成炉中で、窒素雰囲気下、室温より640℃に昇温し、640℃で1時間保持した後、室温まで冷却することにより僅かに緑灰がかった粉末を得た。得られた粉末は、X線回折測定の結果、ZnO結晶であることが確認された。該粉末のX線回折パターンを図3に示す。図3において、横軸は回折角度(2θ)(単位:°)、縦軸は強度(cps)である。

【0206】また、得られた粉末を利用して、比較例1-4の場合と同様にして、塗料を作成し、ガラス基板上に成膜し、厚み3.2μmの膜の形成された塗装品(II-R5C)を得た。得られた塗装品(II-R5C)は、ヘイズ値が83%と高い白濁したものであり、可視光に対する透明性が低く、UV遮蔽性は示すものの、熱線遮蔽性を示さないものであった。塗装品(II-R5C)の分光透過率曲線を図4に示す。

#### 【塗料、塗装品の製造例】

##### 実施例II-1

実施例1-1に於いて得られた分散体(DI-1)をエバポレータに於いて、減圧下、バス温度130℃で、微粒子濃度が10重量%となるように濃縮し、濃縮分散体(DI-1C)を得た。

【0207】次に、アクリル系樹脂溶液(アロセット5210;日本触媒製、固形分45重量%)をバインダー成分として、塗料を調製した。すなわち、上記アクリル樹脂溶液をトルエンで希釈し、樹脂濃度20重量%とした樹脂溶液50重量部に、濃縮分散体(DI-1C)100重量部を添加混合した後、攪拌することにより、塗料(II-1)150重量部を得た。

##### 実施例II-2

実施例1-2に於いて得られた分散体(DI-2)をエバポレータに於いて、減圧下、バス温度130℃で、微粒子濃度が10重量%となるように濃縮し、濃縮分散体

(DI-2C)を得た。

【0208】次に、得られた濃縮分散体(DI-2C)を遠心分離操作によって微粒子沈降物と溶媒分(上澄み)に分離し、微粒子沈降物を、イオン交換水に添加し、サンドミルによって分散処理することによって、微粒子が、10重量%で微分散した水分散体(DI-2W)を得た。ビニル系樹脂(ポパールR2105、

(株)クラレ製)10重量%含む水溶液100重量部に、水分散体(DI-2W)100重量部を添加した後、攪拌することにより、微粒子、バインダーをそれぞれ5重量%含有する塗料(II-2)を得た。

#### 【0209】実施例II-3

実施例1-1に於いて得られた分散体(DI-1)をエバポレータに於いて、減圧下、バス温度130℃で、微粒子濃度が10重量%となるように濃縮し、濃縮分散体(DI-1C)を得た。一方、還流冷却器、攪拌機、温度計を備えた4つ口フラスコにイソプロピルアルコール24重量部、水16重量部、35%塩酸0.005重量部を順次仕込み、攪拌しながら、メチルトリメトキシシラン10重量部、テトラエトキシシラン30重量部を添加した後、80℃に昇温して80℃で2時間反応させた後、冷却した。得られた混合物(x)は、不揮発分17.0重量%の均一溶液であった。

【0210】次に、濃縮分散体(DI-1C)80重量部を攪拌しながら、混合物(x)12重量部を添加混合することにより、塗料(II-3)を得た。

#### 実施例II-4

実施例II-2と同様にして、実施例1-2に於いて得られた分散体(DI-2)より、微粒子が、10重量%で微分散した水分散体(DI-2W)を得た。ビニル系樹脂(ポパール205、(株)クラレ製)10重量%含む水溶液20重量部に、水分散体(DI-2W)100重量部を添加し、さらに、酢酸銅1水和物の1.23重量部を含む水溶液20重量部を添加した後、攪拌し、超音波照射処理することにより、塗料(II-4)を得た。

【0211】実施例II-1~4に於いて得られた塗料(II-1)~(II-4)を用いて、各種基材に、バーコーターにより塗布し、乾燥することによって、塗装品(II-1C1)、(II-1C2)、(II-2C)、(II-3C)、(II-4C)を製造した。成膜条件、得られた塗装品の膜厚、光学的物性を表4に示す。得られた塗装品は、いずれも均質であり、可視光に対する透明性に優れながら、紫外線および熱線を遮蔽する膜であった。塗装品(II-1C1)、(II-1C2)について日射透過率および可視光透過率を測定した結果、透明でありながら熱遮断性を有する膜であることが確認された。

【0212】また、塗装品(II-3C)は、表面硬度が鉛筆硬度で6Hと硬く、しかも、表面抵抗が $1 \times 10^9 \Omega/\square$ と帯電防止レベルのものであることが確認された。

## 比較例II-1

実施例II-1に於いて、分散体(DI-1)を使用する代わりに、比較例I-1で得られた分散体(DI-R1)を使用する以外は、実施例II-1と同様にして塗料(II-R1)を調整した。該塗料(II-R1)を用いて、塗装品II-1および2で用いたと同じガラス基板上に塗装品II-1、2の場合と同様に塗布し乾燥することにより、膜厚6.3 $\mu$ mのZnO微粒子含有膜の形成された塗装品(II-R1C)を得た。得られた塗装品(II-R1C)は、紫外線を有効に遮蔽するものの、熱線に

対しては遮蔽効果を示さないものであった。  
 [0213] 実施例でそれぞれ得られた塗装品(II-1C1)、(II-1C2)および比較例(II-1)で得られた塗装品(II-R1C)の分光透過率曲線を図1に示す。図1には、用いたガラス基板の分光透過率曲線も示す。図1において、横軸は入射光の波長(nm)、縦軸は透過率(%)を表す。

## 実施例II-5

実施例II-2と同様にして、実施例I-2に於いて得られた分散体(DI-2)より、微粒子が、10重量%で微分散した水分散体(DI-2W)を得た。該水分散体100重量部、バインダー樹脂としてアクリルエマルジョン(株式会社日本触媒製アクリセツトR ES-285E、固形分50重量%)20重量部を混合することにより塗料(II-5)を調製した。該塗料にポリエステル繊維を浸漬して乾燥することにより、微粒子目付量4.0g/m<sup>2</sup>のポリエステル繊維を得た。得られた繊維は、紫外線および熱線をカットする、透明感に優れるものであった。

## [0214] 比較例II-5

実施例II-2と同様にして、比較例I-1に於いて得られた分散体(DI-R1)より、微粒子が、10重量%で微分散した水分散体を得た。該水分散体100重量部、バインダー樹脂としてアクリルエマルジョン(株式会社日本触媒製アクリセツトR ES-285E、固形分50重量%)20重量部を混合することにより塗料(II-R5)を調製した。該塗料にポリエステル繊維を浸漬して乾燥することにより、微粒子目付量4.2g/m<sup>2</sup>のポリエステル繊維を得た。得られた繊維は、紫外線をカットする、透明感に優れるものであったが、熱線に対しては遮蔽効果を有しないものであった。

## [0215] 実施例II-6

実施例II-2と同様にして、実施例I-2に於いて得られた分散体(DI-2)より、微粒子が、10重量%で微分散した水分散体(DI-2W)を得た。該水分散体100重量部、バインダー樹脂としてアクリルエマルジョン(株式会社日本触媒製アクリセツトR ES-285E、固形分50重量%)30重量部を混合することにより塗料(II-5)を調製した。該塗料に綿繊維を浸漬して乾燥することにより、微粒子目付量3.0g/m<sup>2</sup>

のポリエステル繊維を得た。得られた繊維は、紫外線および熱線をカットする、透明感に優れるものであった。

## [0216] 実施例II-7

実施例I-2で得られた微粒子粉末(PI-2-1)10重量部を、PP(ポリプロピレン)ペレット90重量部と熔融混練することにより、微粒子粉末(PI-2-1)を10重量%含有するPPペレット(A)を得た。次に、多層用フィードブロックダイを備えた押し出し機を用いて2層PPフィルムを得た。すなわち、微粒子成分を含有しないPPペレット(B)を主押出機に供給、220℃で熔融し、PPペレット(A)を副押出機に供給、180℃で熔融し、各押出機の吐出量を調節することにより、PP(A)層(微粒子粉末含有)とPP層(B)からなる積層シートを得、さらに、得られたシートを延伸処理することにより、厚み8 $\mu$ mのPP(A)層と厚み20 $\mu$ mのPP層(B)の積層されたOPPフィルム(二軸延伸ポリプロピレンフィルム)を得た。

[0217] 該フィルムは、微粒子が均一に高分散した薄膜層(A)を有する多層フィルムであり、可視光透過性に優れながら、紫外線遮蔽性および熱線遮蔽性に優れるものであった。

## 実施例II-8

実施例I-6で得られた微粒子粉体(PI-6)50重量部とPETペレット50重量部を熔融混練することにより、微粒子粉末(PI-6)を50重量%含有するPETペレット(A)を得た。次に、実施例II-7で使用したと同じ押し出し機、延伸機を用いて、2層PETフィルムを製造した。すなわち、微粒子成分を含有しないPETペレット(B)を主押出機に供給、310℃で熔融し、PETペレット(A)を副押出機に供給、280℃で熔融し、各押出機の吐出量を調節することにより、PET(A)層(微粒子粉末含有)とPET層(B)からなる積層シートを得、さらに、得られたシートを延伸処理することにより、厚み2 $\mu$ mのPET(A)層と厚み20 $\mu$ mのPET(B)層の積層されたPETフィルムを得た。

[0218] 該フィルムは、微粒子が均一に高分散した薄膜層(A)を含有する多層フィルムであり、可視光透過性に優れながら、紫外線遮蔽性および熱線遮蔽性に優れるものであった。

## [微粒子含有成型品の製造例]

## 実施例III-1

実施例I-6で得られた微粒子粉体(PI-6)5重量部とポリカーボネート樹脂ペレット995重量部を混合し熔融混練することにより、微粒子0.5重量%が均一に分散した熔融物を得、引き続き押し出し成形することによって、厚み2.0mmのポリカーボネート板を得た。得られたポリカーボネート板は、微粒子が高分散した、全光線透過率が85%以上と可視光透過性に優れ、紫外線遮蔽性及び熱線遮蔽性を示すものであった。

## 【0219】実施例III-2

実施例I-7で得られた微粒子粉体(PI-7)25重量部とメタクリル樹脂ベレット475重量部を混合し熔融混練することにより、微粒子5重量%が均一に分散した熔融物を得、引き続き押し出し成形することによって、厚み2mmのメタクリル樹脂シートを得た。得られたシートは、微粒子が高分散した、全光線透過率が83%、ヘイズが86%と、高い可視光透過性と優れた光拡散透過性を有し、しかも紫外線防止効果、熱線遮蔽効果に優れるものであった。

## 比較例III-1

実施例III-1に於いて、粉体(PI-6)の代わりに、フランス法で得られた酸化亜鉛微粒子(亜鉛華1号;堺化学製)5重量部を用いる以外は、実施例III-1と同様にして、微粒子を0.5重量%含有する、厚み2mmのポリカーボネート板を得た。得られたポリカーボネート板は、微粒子が2次凝集した不均一な状態で含有された、実施例III-1で得られたものと比べて透明感がなく白濁したものであり、しかも紫外線遮蔽性が低いばかりか、熱線に対する遮蔽性能を有しないものであった。

## 【0220】実施例III-3

実施例I-6で得られた微粒子粉体(PI-6)2重量部とポリエステル樹脂ベレット98重量部を混合し熔融混練することにより酸化亜鉛微粒子が2重量%均一に分散したポリエステル組成物を得、押し出し成形によってシート状に成形した後、さらに延伸することによって厚み40μmのポリエステルフィルムを得た。該フィルムは、微粒子が均一に高分散したフィルムであり、可視光透過性に優れ、紫外線遮蔽性および熱線遮蔽性に優れるものであった。

## 比較例III-2

実施例III-3に於いて、粉体(PI-6)の代わりに、フランス法で得られた酸化亜鉛微粒子(亜鉛華1号;堺化学製)2重量部を用いる以外は、実施例III-3と同様にして、微粒子を2重量%含有する、厚み40μmのポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムは、微粒子が2次凝集した状態で含有されたものであり、そのために紫外線防止効果が低く、しかも透明感がなく白濁したものであった。また、熱線に対する遮蔽性能を有しないものであった。

【0221】実施例III-3および比較例III-2でそれぞれ得られたフィルムの断面を透過型電子顕微鏡により観察した結果、実施例III-3で得られたフィルムでは、微粒子が高分散した実質的に均質なフィルムであり、比較例III-2で得られたフィルムでは、微粒子が凝集しているためにフィルム表面に粗大な突起が存在するなど表面特性が良くないばかりか、微粒子とマトリックスであるPETとの間に間隙が存在するために耐摩耗性、耐スクラッチ性などにおいて不十分なものであっ

た。

## 実施例III-4

実施例III-3と同様にして、微粒子(PI-6)が2重量%含有されたポリエステル組成物を得た後、熔融紡糸することによって、ポリエステル繊維を得た。該繊維は、微粒子が均一に高分散した繊維であり、透明感があり、紫外線遮蔽性、熱線遮蔽性に優れるものであった。

## 【0222】比較例III-3

実施例III-4に於ける微粒子粉体(PI-6)の代わりに、フランス法で得られた酸化亜鉛微粒子(亜鉛華1号;堺化学製)を用いる以外は、実施例III-4と同様にして、該酸化亜鉛微粒子が含有されたポリエステル繊維を得た。得られた繊維は、微粒子が2次凝集した状態で含有されたものであり、そのために紫外線防止効果が低く、しかも透明感がなく白濁したものであった。また、熱線に対する遮蔽性能を有しないものであった。

## 【化粧品製造例】

## 実施例IV-1

実施例II-2と同様にして、実施例I-1に於いて得られた分散体(DI-1)より、微粒子が、10重量%で微分散した水分散体(DI-1W)を得た。該水分散体を配合した、下記組成を有する化粧料(O/W型クリーム)を製造した。

## 【0223】&lt;組成&gt;

## (水相部)

(a) 微粒子の水分散体	50重量部
(b) プロピレングリコール	5重量部
(c) グリセリン	10重量部
(d) 水酸化カリウム	0.2重量部

## (油相部)

(e) セタノール	5重量部
(f) 流動パラフィン	5重量部
(g) ステアリン酸	3重量部
(h) ミリスチン酸イソステアリル	2重量部
(i) モノステアリン酸グリセリン	2重量部

成分(a)~(d)を攪拌混合して80℃に保って水相部を調製した。一方、成分(e)~(i)を均一混合して80℃に保つことにより油相部を調製した。水相部に油相部を加えて攪拌し、ホモミキサーで乳化させた後、室温に冷却することによってクリームを製造した。得られたクリームは透明感に優れながら、紫外線防止効果および熱線遮蔽効果に優れるものであった。

## 【0224】比較例IV-1

実施例IV-1に於いて、水分散体(DI-1W)の代わりにフランス法で得られた酸化亜鉛微粒子粉末(亜鉛華1号;堺化学製)5重量部を10重量%の割合で含有する水分散体50重量部を用いる以外は、実施例IV-1と同様にして、クリームを製造した。得られたクリームは、微粒子の分散性が不良であるために、紫外線防止効果が不十分であり、しかも白色度が高いために透明感に

欠けるものであった。また、熱線に対する遮蔽性は有しないものであった。

#### 〔紙の製造例〕

##### 実施例V-1

実施例II-2と同様にして、実施例I-2に於いて得られた分散体(DI-2)より、微粒子が、10重量%で微分散した水分散体(DI-2W)を得た。

〔0225〕次に、定量用濾紙(東洋製紙(株)製:品番5C)をナイアガラ式ピーターにて叩解し、カナディアン・スタンダード・フリーネス400mlに調製した10  
バルブに、水分散体を、バルブに対する微粒子重量比が1重量%となるよう添加混合した。次に得られたバルブスラリーを、固形分濃度0.1重量%となるよう希釈し、タッピ・シートマシンにより脱水し、プレスすることによって坪量75g/m<sup>2</sup>に抄紙した。引き続き回  
転型乾燥機で100℃で乾燥することによって、微粒子\*

\*を1重量%含有する紙を得た。得られた紙は、微粒子の分散状態が良好であり、そのために紫外線遮蔽性に優れ、熱線遮蔽効果を有し、表面平坦性に優れるものであった。さらに、埃などの付着しがたいものであった。

##### 〔0226〕比較例V-1

実施例V-1に於ける水分散体(DI-2W)の代わりに、フランス法で得られた酸化亜鉛微粒子粉末(亜鉛華1号:堺化学製)を10重量%分散含有して成る水分散体を用いる以外は、実施例V-1と同様にして、紙を製造した。得られた紙は、微粒子が2次凝集した状態で含有されたものであり、そのために紫外線防止効果が低く、さらに表面に凝集粒子に基づく粗大な突起が存在する等表面性状が粗悪なものであった。しかも、熱線遮蔽性を有さず、また埃などの付着しやすいものであった。

##### 〔0227〕

〔表1〕

No.	(フィード液): 亜鉛含有溶液				(ボトム)		(添加液)	
	亜鉛原料 [] : kg	モリブデン酸 [] : kg	他 [] : g	金属(O) 化合物 [] : g	アルコール [] : kg	金属(O) 化合物 [] : g	金属(O) 化合物 [] : g	他 [] : g
実I-1	酸化亜鉛 [0.30]	酢酸 [1.60]	水 [1.60]	酢酸インジウム 2水和物 [36.3]	2-ブチシエタノール [14.0]	—	—	ラウリン酸 [36.9]
実I-2	酸化亜鉛 [0.285] 塩基性炭酸亜鉛 [0.0203]	酢酸 [2.20]	水 [2.20]	水酸化インジウム (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・5H <sub>2</sub> O) [20.33]	2-ブチシエタノール [12.0]	—	—	—
実I-3	酢酸亜鉛 2水和物 [0.809]	酢酸 [2.20]	水 [2.20]	—	2-ブチシエタノール [8.0] 酢酸エチレンジグリコール -n-ブチエーテル [5.0]	—	γブチロラクトン sec-ブチレート [90.8]	—
実I-4	酢酸亜鉛 2水和物 [0.809]	酢酸 [2.20]	水 [2.20]	γブチラ#200 [56.4]	2-ブチシエタノール [14.0]	—	—	ポリエチレン グリコール [30.0]
実I-5	酸化亜鉛 [0.30]	酢酸 [1.50]	水 [1.50]	—	2-ブチシエタノール [14.0]	エチルセチアセート ニウムダイカボレート [60.6]	—	—

\*塩基性炭酸亜鉛: ZnO含有量74.0wt%

〔0228〕

〔表2〕

No.	(フィード液) : 亜鉛含有溶液				(ボトム)		(添加液)	
	亜鉛原料 [ ] : kg	モノカルボン酸 [ ] : kg	他 [ ] : g	金属(II) 化合物 [ ] : g	アルコール [ ] : kg	金属(II) 化合物 [ ] : g	金属(II) 化合物 [ ] : g	他 [ ] : g
比I-1	酸化亜鉛 [0.30]	酢酸 [1.60]	水 [1.60]	—	2-メトキシエタノール [12.0]	—	—	ラクトン酸 [36.9]
実I-6	酸化亜鉛 [0.30]	酢酸 [1.60]	水 [1.60]	酢酸インジウム 2水和物 [36.3]	2-メトキシエタノール [12.0]	—	—	メタクリル酸メチル- ヒドロキシメチルメタクリ レート-マレイン酸 共重合体 [300.0]
実I-7	酸化亜鉛 [0.30]	酢酸 [1.60]	水 [1.60]	酢酸インジウム 2水和物 [36.3]	2-メトキシエタノール [12.0]	—	—	メタクリル酸メチル- アクリル酸共重合 体 [50.0]
実I-8	酸化亜鉛 [0.30]	酢酸 [1.60]	水 [1.60]	酢酸インジウム 2水和物 [72.5]	2-メトキシエタノール [12.0]	—	—	メタクリル酸 [30.0]
実I-9	酸化亜鉛 [0.30]	酢酸 [1.60]	水 [1.60]	酢酸インジウム 2水和物 [6.05]	2-メトキシエタノール [12.0]	—	—	乳酸 [7]
実I-10	酸化亜鉛 [0.30]	酢酸 [2.20]	水 [2.20]	水酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) [5.42]	2-メトキシエタノール [12.0]	—	—	モリブデン [30.0]

[0229]

\* \* [表3]

No.	分散体 No.	分散体 中の 微粒子 濃度 (質量%) (金属酸 化物換算)	微粒子組成 金属(II) 化合物 含有量 (質量%)	金属(II) /全金属 (原子%)	微粒子 の 形状	微粒子 の 平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	微粒子 の X線 回折 パターン	微粒子の UV カット能	微粒子の 熱線 カット能	微粒子の 導電性	微粒子の 可視光 透過性 (透明性)
実I-1	DI-1	3.5	94.5	3.0	薄片状	0.005	ZnO結晶	◎	○	+++	+++
実I-2	DI-2	4.4	95.8	2.9	粒状	0.01	↑	◎	○	+++	+++
実I-3	DI-3	5.5	92.0	9.2	粒状	0.21	↑	○	△	++	++
実I-4	DI-4	3.3	88.0	2.9	球状	0.55	↑	○	△	+	+
実I-5	DI-5	3.6	87.3	5.5	薄片状	長0.08 厚0.025	↑	◎	△	+	++
実I-6	DI-6	3.1	55.0	3.0	粒状	0.02	↑	◎	○	++	+++
比I-1	DI-R1	3.7	94.8	non	粒状	0.02	↑	◎	×	×	+++
実I-7	DI-7	3.1	86.0	3.0	球状	0.50	↑	○	○	++	+
実I-8	DI-8	3.3	90.1	5.8	球状	3.0	↑	○	○	++	+
実I-9	DI-9	5.8	95.0	0.5	球状	1.2	↑	○	△	++	+
実I-10	DI-10	3.2	87.0	0.8	柱状	0.003	↑	◎	△	+++	++

[0230]

[表4]

実施例 No. II-	成膜条件		成膜 方法	乾燥 条件	得られた塗膜品の物性					
	塗料	基材			膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	熱線 吸収 率 (2 $\mu\text{m}$ )	紫外線 吸収 率 (0.2 $\mu\text{m}$ )	透過率 (600nm)	全光線 透過率 (%)	ヘイズ (%)
1C1	II-1	ガラス	スピンコート	80℃ 30min	1.2	17%	$\Delta$ (6%)	85	87	20
1C2	II-1	ガラス	スピンコート	80℃ 30min	5.5	54%	$\odot$ (0%)	73	76	35
2C	II-2	アクリル板	スピンコート	100℃ 30min	3.7	55%	$\odot$ (0%)	83	84	9
3C	II-3	PC板	スピンコート	200℃ 30min	0.8	42%	$\bigcirc$ (2%)	78	80	29
4C	II-4	PETフィルム	スピンコート	110℃ 5min	1.2	30%	$\odot$ (1%)	84	85	13

## 【0231】実施例I-11

実施例I-1に於ける亜鉛含有溶液(A1)に於ける原料の種類、量を表5に示す如く変えた以外は、実施例I-1と同様にして亜鉛含有溶液(A11)を得、さらに、実施例I-1に於ける2-ブトキシエタノール仕込量を20kgとし、ラウリン酸を添加する代わりに、表5、7に示す化合物を表5に示す量添加した以外は、実施例I-1と同様にして、分散体(DI-11)を得た。得られた分散体および微粒子の物性を表9に示す。

## 実施例I-12

反応原料を表5に示す如く変えた以外は実施例I-1と同様にして反応を行い、微粒子が分散した分散体(DI-12 pre)を得た後、表5、7に示す化合物を表5に示す量添加した後、該分散体を、熱媒加熱し得るステンレス製の耐圧容器(オートクレーブ)に仕込み、系内を窒素パージし、室温での窒素圧を20kgf/cm<sup>2</sup>となるように窒素で充たした後、攪拌しながら、液温を220℃まで昇温し、同温度で5時間保持した後、放冷することにより、分散体(DI-12)を得た。

【0232】得られた分散体および微粒子の物性を表9に示す。

## 実施例I-13

反応原料を表5に示す如く変えた以外は実施例I-1と

同様にして反応を行い、微粒子が分散した分散体(DI-13 pre)を得た後、室温で攪拌しながら、表5、7に示す化合物を表5に示す量添加した後、攪拌を3時間行うことにより分散体(DI-13)を得た。得られた分散体および微粒子の物性を表9に示す。

## 実施例I-14～I-19

20 反応原料を表5、6に示す如く変えた以外は実施例I-1と同様にして反応を行い、微粒子が分散した分散体(DI-14 pre～DI-19 pre)を得、加熱処理を行った後に添加する化合物を表5～8に示すものに変え、添加後の処理条件を表5、6に示す内容とした以外は、実施例I-13と同様にして、分散体(DI-14～DI-19)を得た。

【0233】得られた分散体および微粒子の物性を表9に示す。

## 実施例I-20

30 反応原料を表6に示す如く変えた以外は実施例I-1と同様にして反応を行い、微粒子が分散した分散体(DI-20)を得た。得られた分散体および微粒子の物性を表9に示す。

【0234】

【表5】

No.	(フィード液) : 亜鉛含有溶液				(ボトム) アルコール [] : kg	(添加液) [] : g		
	亜鉛原料 [] : kg	加水基含有化合物 [] : kg	他 [] : kg	金属(O)化合物 [] : g		加熱処理時に添加	加熱処理後に添加	添加後の処理内容
実1-11	酸化亜鉛 [0.60]	酢酸 [5.00]	水 [4.40]	水酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) [81.30]	2-ブトキシエタノール [12.0]	化合物S1 [198]	—	—
実1-12	酸化亜鉛 [0.30]	酢酸 [2.20]	水 [1.80]	水酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) [33.87]	2-ブトキシエタノール [14.0]	—	化合物S2 [60]	オートクレーブ処理 (冷却後 30℃で添加)
実1-13	酸化亜鉛 [0.30]	酢酸 [2.20]	水 [1.80]	水酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) [20.33]	2-ブトキシエタノール [10.0]	ラウリン酸 [36.9]	化合物S3 [120]	30℃で攪拌 3時間 (冷却後 30℃で添加)
実1-14	酸化亜鉛 [0.285] 塩基性炭酸亜鉛 [0.0203]	酢酸 [2.20]	水 [2.20]	水酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) [16.94]	2-ブトキシエタノール [12.0]	—	化合物S4 [60]	30℃で攪拌 3時間 (冷却後 30℃で添加)
実1-15	酸化亜鉛 [0.285] 塩基性炭酸亜鉛 [0.0203]	酢酸 [2.20]	水 [2.20]	水酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) [13.55]	2-ブトキシエタノール [12.0]	—	化合物S5 [70]	攪拌しながら 昇温し 60℃で3時間 保持 (冷却後 30℃で添加)

[0235]

\* \* [表6]

No.	(フィード液) : 亜鉛含有溶液				(ボトム) アルコール [] : kg	(添加液) [] : g		
	亜鉛原料 [] : kg	加水基含有化合物 [] : kg	他 [] : kg	金属(O)化合物 [] : g		加熱処理時に添加	加熱処理後に添加	添加後の処理内容
実1-16	酸化亜鉛 [0.285] 塩基性炭酸亜鉛 [0.0203]	酢酸 [2.20]	水 [2.20]	水酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) [13.55]	2-ブトキシエタノール [12.0]	—	化合物S6 [30]	攪拌しながら、 80℃で3時間 保持 (冷却後 80℃で添加)
実1-17	酸化亜鉛 [0.285] 塩基性炭酸亜鉛 [0.0203]	酢酸 [2.20]	水 [2.20]	水酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) [20.33]	2-ブトキシエタノール [12.0]	—	化合物S7 [90]	攪拌しながら 昇温し 120℃で2時間 保持 (冷却後 80℃で添加)
実1-18	酸化亜鉛 [0.285] 塩基性炭酸亜鉛 [0.0203]	酢酸 [2.20]	水 [2.20]	水酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) [20.33]	2-ブトキシエタノール [12.0]	—	化合物S8 [90]	攪拌しながら 50℃で12 時間保持 (冷却後 50℃で添加)
実1-19	酸化亜鉛 [0.285] 塩基性炭酸亜鉛 [0.0203]	酢酸 [2.20]	水 [2.20]	水酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) [20.33]	2-ブトキシエタノール [12.0]	—	化合物S9 [90]	攪拌しながら 20℃で24 時間保持 (冷却後 20℃で添加)
実1-20	酸化亜鉛 [0.300]	酢酸 [2.20]	水 [2.20] メタノール [0.2]	水酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) [13.55]	2-ブトキシエタノール [10.0] 酢酸エチレンジオール n-ブチルエーテル [2.0]	ラウリン酸 [44.3]	—	—

[0236]

40 [表7]

(表5の補足)

化合物No.	化合物
化合物S1	ポリシロキサン基含有ポリマー 数平均分子量: 20,000 主鎖のメインマー: 7-メタクリレート-7-メタクリレート-7-メタクリレート 側鎖の側基: テトラエトキシシラン縮合物 数平均分子量: 2000
化合物S2	$\text{CH}_3-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O})_m-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_2)_n-\text{O})_n-\text{CH}_3$ $m:n=99:1$ , 平均分子量9,500
化合物S3	ポリエステル系ポリマー 7-メタクリレート-7-メタクリレート-7-メタクリレート 側基: 7-メタクリレート-7-メタクリレート-7-メタクリレート 数平均分子量: 2000
化合物S4	ポリエステル-ポリアミン共縮合系ポリマー 7-メタクリレート-7-メタクリレート-7-メタクリレート 側基: 7-メタクリレート-7-メタクリレート-7-メタクリレート 数平均分子量: 2000
化合物S5	カルボキシル基含有ポリシロキサン カルボキシル基当量: 12,000 平均分子量15,000

[0237]

\* \* 【表8】

(表6の補足)

化合物No.	化合物
化合物S6	メタクリレート-7-メタクリレート-7-メタクリレート-7-メタクリレート共重合体 平均分子量 8,000
化合物S7	ポリシロキサン基含有ポリマー 数平均分子量: 46,000 主鎖のメインマー: 7-メタクリレート-7-メタクリレート共重合体 側基: 7-メタクリレート-7-メタクリレート共重合体 数平均分子量: 4200
化合物S8	ポリシロキサン基含有ポリマー 数平均分子量: 2,000 主鎖のメインマー: 7-メタクリレート-7-メタクリレート共重合体 側基: 7-メタクリレート-7-メタクリレート共重合体 数平均分子量: 1000
化合物S9	ポリシロキサン基含有ポリマー 数平均分子量: 37,000 主鎖のメインマー: 7-メタクリレート-7-メタクリレート共重合体 側基: 7-メタクリレート-7-メタクリレート共重合体 数平均分子量: 16,000

[0238]

\* \* 【表9】

No.	分散体 No.	分散体 中の 微粒子 濃度 (重量%) (金属酸 化物換算)	微粒子組成 金属(M) 酸化物 含有量 (重量%)	金属(M) /全金属 (原子%)	微粒子の 形状	微粒子の 平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	微粒子の X線 回折 パターン	微粒子の UV 吸収能	微粒子の 熱線 吸収能
実I-11	D I-11	11.1	75.5	6.0	薄片状	0.006	ZnO結晶	◎	○
実I-12	D I-12	5.1	81.3	5.0	粒状	0.015	↑	◎	○
実I-13	D I-13	6.2	71.1	3.0	薄片状	0.018	↑	◎	○
実I-14	D I-14	8.1	82.3	2.4	球状	0.010	↑	◎	○
実I-15	D I-15	5.5	81.0	2.0	薄片状	0.008	↑	◎	○
実I-16	D I-16	5.4	89.9	1.9	粒状	0.013	↑	◎	○
実I-17	D I-17	5.2	75.0	3.0	粒状	0.010	↑	◎	○
実I-18	D I-18	5.3	74.0	2.9	粒状	0.011	↑	◎	○
実I-19	D I-19	5.2	75.0	3.0	粒状	0.010	↑	◎	○
実I-20	D I-20	5.0	94.0	2.0	薄片状	0.008	↑	◎	○

[0239] &lt;各種溶媒分散体の合成&gt;

実施例I-11(2)

実施例I-11で得られた分散体(DI-11)を遠心

50 分離した後、沈殿物をトルエンに添加混合し攪拌するこ

とにより、金属酸化物換算濃度20wt%のトルエン分散体(DI-11-T)を得た。トルエン分散体(DI-11-T)は、分散平均粒径が0.03 $\mu$ mであり、沈降安定性に優れる(評価○)のものであった。また、合成して1か月後に於いて測定した分散平均粒径は0.03 $\mu$ mと変化がないことも確認された。

【0240】分散体の分散粒子径は、分散体を分散体中の主溶媒(DI-11-Tの場合はトルエン)を測定溶媒として遠心沈降式粒度分布測定装置により測定したものであり、また沈降安定性は、分散体を1か月間30℃

の恒温下で静置したときの沈降状態を以下の基準で評価したものである。

沈降安定性 ○：沈降堆積物がなく、沈降がまったくみられない。

△：沈降堆積物が僅かに生成。

×：沈降堆積物が多量に生成。

得られた分散体の物性を表10に示す。

【0241】実施例1-2(2)

一方、実施例1-2で得られた分散体(DI-2)を遠心分離した後、沈殿物をトルエンに添加混合し攪拌し、金属酸化物換算濃度20wt%のトルエン分散体(DI-2-T)を得た。トルエン分散体(DI-2-T)は、分散平均粒径が1.51 $\mu$ mであり、沈降安定性の悪い(評価×)のものであった。従って、実施例1-11で得られた分散体(DI-11)およびトルエン分散体\*

\* (DI-11-T)中の微粒子は、化合物S1で表面改質されたものであることが明らかである。

【0242】得られた分散体の物性を表10に示す。

実施例1-11(3)

実施例1-11で得られた分散体(DI-11)を、エバポレータにより減圧加熱しペースト状になるまで溶媒を留去した後、酢酸エチルを混合し、攪拌することにより、微粒子(金属酸化物換算)濃度20wt%の酢酸エチル分散体(DI-11-EA)を得た。得られた分散体の物性を表10に示す。

実施例1-12(2)～1-19(2)

実施例1-12～1-19で得られた分散体(DI-12～DI-19)に関しても、上記(DI-11-EA)と同様にして、ペースト状物を得た後、表10に示す溶媒を混合することにより、各種溶媒分散体を得た。

【0243】得られた分散体の物性を表10に示す。

実施例1-20(2)

分散体(DI-20)より、上記(DI-11-EA)と同様にして、ペースト状物を得た後、n-ブタノールを混合することにより、n-ブタノール分散体(DI-20-BuOH)を得た。得られた分散体の物性を表10に示す。

【0244】

【表10】

No.	使用した分散体(原料)	得られた分散体名称	主溶媒	組成(wt%) 主溶媒	微粒子 (金属酸化物換算)	物性		沈降安定性
						分散平均 粒子径 ( $\mu$ m) 合成直後	1ヶ月後	
実1-11	DI-11	DI-11-T	トルエン	72	20	0.03	0.03	○
実1-11	DI-11	DI-11-EA	酢酸エチル	63	20	0.02	0.02	○
実1-12	DI-12	DI-12-XY	キシレン	79	10	0.04	0.05	○
実1-13	DI-13	DI-13-T	トルエン	54	30	0.04	0.06	○
実1-14	DI-14	DI-14-EA	酢酸エチル	82	10	0.04	0.07	△
実1-15	DI-15	DI-15-T	トルエン	91	5	0.07	0.12	△
実1-16	DI-16	DI-16-EA	酢酸エチル	50	30	0.06	0.08	○
実1-17	DI-17	DI-17-MEK	メチルエチルケトン	68	20	0.03	0.03	○
実1-18	DI-18	DI-18-NeOH	シタノール	71	19	0.04	0.03	○
	DI-18	DI-18-1W	イソプロパノール-水(2:1)	70	22	0.06	0.07	○
実1-19	DI-19	DI-19-NP	n-ブタノール	73	20	0.04	0.04	○
実1-20	DI-20	DI-20-BuOH	n-ブタノール	69	20	0.04	0.06	○

【0245】<可塑剤分散体>

実施例1-21

原料Aとして実施例1-20で得られた分散体(DI-20)500重量部に、原料Bとしてフタル酸ジ-2-

エチルヘキシル400重量部を添加混合した後、得られた分散液を減圧下で150℃まで昇温し、同温度で分散液中の溶媒を留去せしめた後、ステンレス製金網でろ過することにより、微粒子濃度(金属酸化物換算)20、

1重量%のフタル酸ジ-2-エチルヘキシル分散体(DI-20-PL)を得た。

【0246】該分散体中の溶媒成分は<1重量%以下であることが、ガスクロマトグラフィーにより確認された。また、得られた分散体は、青みを帯びた透明感のある、沈降安定性に優れるものであった。該分散体の物性を表12に示す。

実施例1-22~1-25

\*

【表11】

実施例 No.	原料A	重量部	原料B	重量部
1-21	DI-20	500	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	400
1-22	DI-17-MEK	250	エポキシステアリン酸アモキス	100
1-23	DI-15-T	820	トリクレジルメタフェート	40
1-24	DI-11-T	100	アジピン酸-プロピレングリコール 共縮合体(分子量約5,000) の10wt%ナトリウム溶液	400
1-25	DI-13-T	500	アジピン酸ジ-オクチル	460

【0249】

※ ※【表12】

実施例 No.	得られた 分散体 No.	得られた分散体の物性 微粒子濃度 (金属酸化物 換算、重量%)	分散媒	沈降安定性
1-21	DI-20-PL	20.1	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	○
1-22	DI-17-PL	32.2	エポキシステアリン酸アモキス	○
1-23	DI-15-PL	51.0	トリクレジルメタフェート	○
1-24	DI-11-PL	33.0	アジピン酸-プロピレングリコール 共縮合体(分子量約3,000)	○
1-25	DI-13-PL	26.7	アジピン酸ジ-オクチル	○

【0250】<塗料、塗工品>

実施例II-9

実施例1-20に於いて得られたn-ブタノール分散体(DI-20-BuOH)より、アクリル系樹脂溶液(アロセト5858:日本触媒製、固形分60重量%)をバインダー成分として、塗料を調整した。すなわち、上記アクリル樹脂溶液17重量部、分散体(DI-20-BuOH)50重量部およびn-ブタノール13重量部を混合し、攪拌した後、超音波ホモジナイザーで分散処理を行うことにより、塗料(II-9)80重量部を得た。

【0251】実施例II-10

実施例II-2と同様にして、実施例1-20に於いて得られたn-ブタノール分散体(DI-20-BuOH)より、微粒子が、10重量%で微分散した水分散体(DI-20W)を得た。ビニル系樹脂(ポバール205、(株)クラレ製)10重量%含む水溶液100重量部

に、水分散体(DI-20W)100重量部を添加した後、攪拌し、超音波ホモジナイザーで分散処理することにより、塗料(II-10)を得た。

実施例II-11

実施例1-20において得られたn-ブタノール分散体(DI-20-BuOH)100重量部を攪拌しながら、混合物(x)(実施例II-3で合成したもの)150重量部を添加混合した後、攪拌し、超音波ホモジナイザーで分散処理することにより、塗料(II-11)を得た。

40 【0252】得られた塗料(II-9)~(II-11)を用いて、表13に示す各種基材に、パーコーターにより塗布し、乾燥することによって、塗装品(9C)、(10C)、(11C)を製造した。得られた塗工品の物性を表13に示す。

【0253】

【表13】

実施例 No.	塗装品	塗料	基材 (厚み)	乾燥 条件	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	熱収 縮率 ( $2\mu\text{m}$ )	紫外線 照射	全光線 透過率 (%)	ヘイズ (%)
II-9	9C	II-9	OPP (25 $\mu\text{m}$ )	80℃ 30sec	3.3	52	◎	84	3.6
II-10	10C	II-10	ガラス (1.5mm)	120℃ 10min	2.5	40	◎	91	0.4
II-11	11C	II-11	PC (2mm)	200℃ 10min	4.0	55	◎	84	3.0

\* 使用した基板の全光線透過率およびヘイズを以下に示す

基材 (厚み)	全光線透過率 (%)	ヘイズ (%)
ガラス (1.5 mm)	92	< 0.1
OPP (25 $\mu\text{m}$ )	88	3.2
PC (2 mm)	84	3.0

【0254】実施例II-12～II-24

表14、15に示す実施例I-11～I-20に於いて得られた各種分散体、各種バインダーを用いて、各溶媒系の塗料を合成し、表16～18に示す、基材に塗布することにより、各塗工品を得た。各塗工品の物性を表16、17に示す。実施例II-11、16、18、20でそれぞれ得られた塗工品11C、16C、18C、20Cの鉛筆硬度が、11C:HB、16C:>9H、18C:7H、20C:3Hであり、しかも耐摩耗性、耐擦\*20

\* 傷性に優れるものであった。

【0255】また、実施例II-13、14でそれぞれ得られた、塗工品13C、14Cはいずれも酸素、水蒸気のバリアー性に優れるものであった。また、実施例II-24で得られた塗工品24Cは、塗工面がガラス、ポリカーボネート等に対し優れた粘着性を示すフィルムであった。

【0256】

【表14】

実施例 No.	塗料 No.	分散体	バインダー	主な溶媒	混合比 分散体/ バインダー (wt / wt)
II-12	II-12	DI-11-T	UV硬化型アクリル系樹脂	トルエン-酢酸エチル	80/20
II-13	II-13	DI-17-MEK	ポリ塩化ビニリデン	THF-MEK	80/20
II-14	II-14	DI-17-MEK	ポリ塩化ビニリデン	THF-MEK	50/50
II-15	II-15	DI-11-EA	アクリルモノマー (イソシアネート架橋)	キシレン-エチルセロソルブ- 酢酸エチル	30/70
II-16	II-16	DI-17-MEK	コイソブチルアクリレート (ポリブチレンの主原料モノマー ：メチルトリメチシラン)	IPA-MEK	70/30
II-17	II-17	DI-12-XY	ポリビニルアルコール樹脂	キシレン-酢酸ブチル	40/60
II-18	II-18	DI-18-MeOH	コイソブチルアクリレート (ポリブチレンの主原料モノマー ：メチルトリメチシラン)	IPA-n-ブタノール -メタノール	90/10

【0257】

※ 【表15】

実施例 No.	塗料 No.	分散体	バインダー	主な溶媒	混合比 分散体/ バインダー (wt / wt)
II-19	II-19	DI-18-MeOH	アクリル系水溶性樹脂	水-IPA-メタノール	80/20
II-20	II-20	DI-20-BuOH	コイソブチルアクリレート (ポリブチレンの主原料モノマー ：メチルトリメチシラン)	IPA-ブタノール	50/50
II-21	II-21	DI-13-T	ポリエステル系樹脂	トルエン-MEK	50/50
II-22	II-22	DI-14-EA	アクリル樹脂	酢酸エチル-ブタノール	30/70
II-23	II-23	DI-15-T	アクリル樹脂 (メラミン架橋)	トルエン-ブチルセロソルブ	70/30
II-24	II-24	DI-14-EA	2-エチルヘキシルアクリレート -酢酸エチル-アクリル酸 共重合体	酢酸エチル-トルエン -MEK	30/70

【0258】

50 【表16】

実施例 No.	塗装品 No.	塗料 No.	基材 [厚み]	乾燥又は 硬化条件	乾燥 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	熱線 カット量 ( $2\mu\text{m}$ )	紫外線 カット能	全光線 透過率 (%)	ヘイズ (%)
II-12	12C	II-12	PETフィルム [25 $\mu\text{m}$ ]	UV 30sec	3.0	86	◎	88	2.4
II-13	13C	II-13	PETフィルム [25 $\mu\text{m}$ ]	100℃ 30sec	2.1	62	◎	88	2.2
II-14	14C	II-14	OPPフィルム [25 $\mu\text{m}$ ]	80℃ 30sec	5.3	69	◎	86	3.6
II-15	15C	II-15	ポリカーボネートフィルム [30 $\mu\text{m}$ ]	100℃ 30sec	9.5	73	◎	88	1.9
II-16	16C	II-16	ガラス板 [1.5mm]	200℃ 1hr	2.8	51	◎	88	0.4
II-17	17C	II-17	ナイロン66フィルム [15 $\mu\text{m}$ ]	80℃ 30sec	4.1	38	◎	88	2.0
II-18	18C	II-18	PMMA板 [3mm]	150℃ 1hr	3.7	74	◎	89	0.7

【0259】

\* \* 【表17】

実施例 No.	塗装品 No.	塗料 No.	基材 [厚み]	乾燥又は 硬化条件	乾燥 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	熱線 カット量 ( $2\mu\text{m}$ )	紫外線 カット能	全光線 透過率 (%)	ヘイズ (%)
II-19	19C	II-19	EVOHフィルム [15 $\mu\text{m}$ ]	100℃ 1min	2.4	59	◎	88	1.0
II-20	20C	II-20	ジエチレングリコール ビスアクリルカーボネート 板 [3mm]	100℃ 1hr	3.6	53	◎	89	0.4
II-21	21C	II-21	PETフィルム [25 $\mu\text{m}$ ]	80℃ 30sec	4.9	55	◎	88	2.4
II-22	22C	II-22	ポリ塩化ビニル フィルム [17 $\mu\text{m}$ ]	80℃ 30sec	8.9	54	◎	86	2.0
II-23	23C	II-23	ガラス [1.5mm]	200℃ 20min	1.7	37	◎	90	0.4
II-24	24C	II-24	PETフィルム [12 $\mu\text{m}$ ]	r. t. 1 week	7.0	43	◎	86	2.3

r. t. : 室温

【0260】

\* \* 【表18】

表16、17補足：使用した基板の全光線透過率およびヘイズを以下に示す。

基材 ( ) : 厚み	全光線透過率 (%)	ヘイズ (%)
ガラス板 (1.5 mm)	92	< 0.1
PETフィルム (25 $\mu\text{m}$ )	89	2.0
OPPフィルム (25 $\mu\text{m}$ )	88	3.2
PVCフィルム (30 $\mu\text{m}$ )	90	1.5
PVDCフィルム (17 $\mu\text{m}$ )	88	1.6
EVOHフィルム (15 $\mu\text{m}$ )	89	0.5
ナイロン66フィルム (15 $\mu\text{m}$ )	89	2.0
PMMA板 (3 mm)	90	0.2
ジエチレングリコールビスアクリルカーボネート板 (3 mm)	91	0.2

PET : ポリエチレンテレフタレート樹脂、OPP : 延伸ポリプロピレン、  
 PVC : ポリカーボネート、PVDC : ポリ塩化ビニリデン、  
 EVOH : エチレンービニルアルコール共重合ポリマー、  
 PMMA : ポリメタクリル酸メチル

【0261】＜樹脂組成物、成形体＞

実施例III-5

実施例I-21で得られた、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル分散体 (DI-20-PL) 50重量部、ポリ塩化ビニル樹脂 (PVC) 100重量部を、160℃にて熔融混合し、PVCコンパウンドを製造した。該コンパウンドを

用いて、押し出し成形することにより、微粒子の分散含有された、厚さ50  $\mu\text{m}$ の塩化ビニルフィルムを得た。得られたフィルムは、可視光に対する透明性に優れ、しかも紫外線および熱線を有効に遮蔽するものであった。

【0262】得られたフィルムの物性を表19に示す。

実施例 III-6 ~ III-9

実施例I-22~I-25で得られた、各種分散体を微粒子原料として、微粒子が分散含有された各種樹脂フィルムを製造した。即ち、表19に示す、分散体原料、樹脂原料、必要に応じてフタル酸ジ-n-オクチルを、表19に示す割合で、加熱混合することにより、各種樹脂コンパウンドを得た後、さらに各コンパウンドを成形することにより、各種フィルムを得た。得られたフィルムはいずれも、可視光に対する透明性に優れ、しかも紫外線および熱線を有効に遮蔽するものであった。得られた各フィルムの物性を表19に示す。

【0263】実施例III-7で得られたフィルムは難燃\*

\*性にも優れるものであった。

比較例III-4

実施例III-5に於いて、微粒子の分散体を使用せず、フタル酸ジ-n-オクチルとポリ塩化ビニル樹脂を、表19に示す割合で使用した以外は、実施例III-5と同様にして、PVCコンパウンドを製造し、さらにフィルムを製造した。得られたフィルムは、可視光に対する透明性に優れるものの、紫外線および熱線を遮蔽しないものであった。得られたフィルムの物性を表19に示す。

【0264】

【表19】

例 No.	コンパウンド用原料組成				得られたフィルムの物性				
	分散体 No.	重量部	樹脂 重量部 <sup>1)</sup>	DOP 2) 重量部	フィルム 厚み (mm)	可視光透 光線 透過率 (%)	ヘイズ (%)	熱線3) 透過率 2 μm (%)	紫外線 透過率
実施例 Ⅲ-5	DI-20-PL	50	PVC 100	0	0.05	87	2.5	71	◎
実施例 Ⅲ-6	DI-17-PL	60	PVC 200	40	0.05	89	1.8	60	◎
実施例 Ⅲ-7	DI-15-PL	15	PVC 150	15	0.10	89	2.2	59	◎
実施例 Ⅲ-8	DI-11-PL	20	PVC 160	20	0.08	89	2.0	97	◎
実施例 Ⅲ-9	DI-13-PL	40	PVDC 140	20	0.05	88	2.3	62	◎
比較例 Ⅲ-4	—	0	PVC 100	50	0.06	89	1.7	11	×

1) PVC: ポリ塩化ビニル樹脂、PVDC: ポリ塩化ビニリデン樹脂

2) DOP: フタル酸ジ-n-オクチル

3) 100 (%) - 各成形品の波長2μm光に対する光透過率 (%)

【0265】

【発明の効果】本発明の酸化亜鉛系微粒子は、IIIB族金属元素とIVB族金属元素からなる群のうちから選ばれた少なくとも1種の添加元素と亜鉛とを金属成分とし、亜鉛の含有量が該金属成分の総原子数に対する亜鉛の原子数の比で表して80~99.9%であり、X線回折学的に見て酸化亜鉛(ZnO)結晶性を示す金属酸化物共沈体を少なくとも主たる構成成分とするので、酸化亜鉛が本来持つ紫外線遮蔽性に加えて熱線を始めとする赤外線遮蔽性と導電性を備える。しかも、これらの性能を有する微粒子を低温下(例えば200℃以下)でも製造できるため、2次凝集性の抑制された、分散性に優れた微粒子として使用できる。

【0266】本発明の酸化亜鉛系微粒子は、金属酸化物共沈体を構成する添加元素としてインジウム及び/又はアルミニウムを含むときには、熱線遮蔽性と導電性により優れ、特にインジウムを含むときには熱線遮蔽性と導電性に一層優れたものとなる。本発明にかかる酸化亜鉛系微粒子は、前記金属酸化物共沈体からなる単一粒子のみからなるときには、透明性に優れる。この場合、単一粒子の大きさは、最短部で見て平均粒子径0.001~0.1μmの範囲であることが好ましく、0.001~

0.05μmの範囲であることがより好ましい。前記範囲の平均粒子径を有する単一粒子は超微粒子であり特に透明性に優れるため、透明な紫外線・熱線遮蔽膜や導電膜、帯電防止膜の原料粒子として使用できる。この用途では単一粒子を上記の分散媒に分散してなる分散体として用いるのが好ましい。

【0267】本発明にかかる酸化亜鉛系微粒子は、前記単一粒子を1次粒子とし、この1次粒子が集合してなる2次粒子であるときには、光拡散性の要求される用途に好適である。特に、2次粒子が外殻部のみを構成してなる中空状のものであるときには、光拡散透過性により優れる。この場合において、単一粒子とその集合体である酸化亜鉛系微粒子の大きさの関係は、単一粒子の最短部粒子径の微粒子最短部粒子径に対する比率が1/10以下であることが好ましい。酸化亜鉛系微粒子の平均粒子径としては、0.001~10μmの範囲が好ましい。本発明にかかる酸化亜鉛系微粒子は、前記単一粒子がポリマーと複合してなるときには、樹脂に対する親和性および分散性に特に優れるという利点をさらに有する。単一粒子とポリマーとの複合化した粒子が中空状であると、光拡散透過性に優れることは第2の場合と同様である。この場合、ポリマーの含有量は特に限定する訳では

ないが、単一粒子とポリマーの合計量に対し1~90重量%の範囲である。酸化亜鉛系微粒子の平均粒子径としては、0.001~10 $\mu$ mの範囲が好ましい。

【0268】光拡散性の要求される用途には集合体が好適であり、透明性が要求される用途には単一粒子がポリマーと複合してなり、かつ単一粒子が微粒子中で局在化せずに均質に分散した状態で存在する微粒子が好ましい。この微粒子は有機溶剤や樹脂に対する親和性、分散性に優れる。例えば樹脂成形体中に分散したり塗料中に分散したり化粧料に配合したりし易い。本発明にかかる酸化亜鉛系微粒子の製造方法は、亜鉛源とモノカルボン酸を、少なくともアルコールからなる媒体中で、かつ、

IIIB族金属元素とIVB族金属元素からなる群のうちから選ばれた少なくとも1種の添加元素を含む化合物の共存下で100℃以上の温度に保持することにより微粒子を生成させるので、上述した本発明の酸化亜鉛系微粒子を高い生産性で得ることができる。

【0269】本発明にかかる酸化亜鉛系微粒子の製造方法は、亜鉛源とモノカルボン酸を水に混合してなる混合物を、100℃以上に加熱した、少なくともアルコールからなる媒体に添加混合することにより、前記水及び／又はモノカルボン酸の少なくとも一部を蒸発除去する工程を含ませるようにするのが好ましい。亜鉛源とモノカルボン酸は水に溶解させて使用するのが良いのであるが、微粒子の結晶性が損なわれることを防ぎ、かつ、2次凝集を防止して微粒子の寸法、形状の均一性を得るためには、水やモノカルボン酸をなるべく系外に除去するのが良いからである。なお、混合物の加熱媒体への添加中にも微粒子の生成が起きることもあるが、通常はそののち反応系を100℃以上の温度に保持し続けることにより生成が起きる。この間にも水やモノカルボン酸の蒸発除去が起きるのが普通である。

【0270】本発明の酸化亜鉛系微粒子の製法では、金属酸化物共沈体を構成する添加元素としてインジウム及び／又はアルミニウムを含むときには、熱線遮蔽性と導電性により優れ、特にインジウムを含むときには熱線遮蔽性と導電性に一層優れた酸化亜鉛系微粒子が得られる。本発明の酸化亜鉛系微粒子の製法では、前記亜鉛源が酸化亜鉛、水酸化亜鉛及び酢酸亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種であるときには、加熱過程における酸化亜鉛の結晶の生成反応を阻害するような不純物を実質的に含まず、しかも、結晶と微粒子との大きさと形状を制御しやすい。本発明の酸化亜鉛系微粒子の製法では、前記モノカルボン酸が、常圧下の沸点が200℃以下の飽和脂肪酸であるときには、反応系内におけるモノカルボン酸の量を制御しやすく、酸化亜鉛結晶性を示す金属酸化物共沈体の析出反応を厳密に制御しやすい。

【0271】本発明の酸化亜鉛系微粒子の製法では、亜鉛源とモノカルボン酸を、少なくともアルコールからなる媒体中で、かつ、IIIB族金属元素とIVB族金属元素

からなる群のうちから選ばれた少なくとも1種の添加元素を含む化合物の共存下で100℃以上の温度に保持する際に、この系に、①ポリマーを共存させたり、②分子中にカルボキシル基、アミノ基、4級アンモニオ基、アミド基、イミド結合、アルコール性及び／又はフェノール性的水酸基、カルボン酸エステル結合、ウレタン基、ウレタン結合、ウレイド基、ウレイレン結合、イソシアネート基、エポキシ基、リン酸基、金属水酸基、金属アルコキシ基及びスルホン酸基からなる群のうちから選ばれた少なくとも1種の原子団を1個又は2個以上有し、分子量が1000未満の添加化合物を共存させたり、③二酸化炭素及び／又は炭酸源を共存させたり、④乳酸源を共存させたりすることがある。

【0272】系を100℃以上の温度に保持する際に、ポリマーを共存させると、前記単一粒子がポリマーと複合してなる酸化亜鉛系微粒子が得られる。系を100℃以上の温度に保持する際に、上述した特定の官能基を持つ化合物を共存させると、微粒子の表面処理が可能となり、粒子径制御もできる。系を100℃以上の温度に保持する際に、二酸化炭素及び／又は炭酸源を共存させると、水分散性に優れ、しかも微細(0.05 $\mu$ m以下)な微粒子が得られやすい。系を100℃以上の温度に保持する際に、乳酸源を共存させると、金属酸化物の共沈体からなる単一粒子を1次粒子とし、この1次粒子が集合してなる2次粒子の形で酸化亜鉛系微粒子が得られやすい。

【0273】本発明の塗料組成物は、前記本発明の酸化亜鉛系微粒子と、この酸化亜鉛系微粒子を結合する被膜を形成しうるバインダー成分とを、これら両者の固形分合計重量に対して、上記酸化亜鉛系微粒子0.1~99重量%、前記バインダー成分1~99.9重量%の割合で含むので、紫外線遮蔽能と、熱線を始めとする赤外線遮蔽能とを有し、導電性の制御された塗装品を形成することができる。この場合、酸化亜鉛系微粒子とバインダー成分の固形分合計重量が1~80重量%であり、残部が溶媒であることが好ましい。本発明の塗装品は、樹脂成形品、ガラスおよび紙からなる群のうちから選ばれた1つの基材とその表面に形成された塗膜とを備え、この塗膜は、前記本発明の酸化亜鉛系微粒子と、この酸化亜鉛系微粒子を結合するバインダー成分とを、これら両者の合計重量に対して、上記酸化亜鉛系微粒子0.1~99重量%、前記バインダー成分1~99.9重量%の割合で含むので、紫外線遮蔽能と、熱線を始めとする赤外線遮蔽能とを有し、導電性の制御されたものとなる。この場合、前記樹脂成形品は、例えば、板、シート、フィルムおよび繊維からなる群から選ばれる少なくとも1つである。

【0274】本発明の樹脂組成物は、前記本発明の酸化亜鉛系微粒子と、この酸化亜鉛系微粒子が分散された連続相を形成しうる樹脂とを、これら両者の固形分合計重

10

20

30

40

50

量に対して、上記酸化亜鉛系微粒子0.1～99重量%、上記樹脂1～99.9重量%の割合で含むので、紫外線遮蔽能と、熱線を始めとする赤外線遮蔽能とを有し、導電性の制御された樹脂成形品を形成することができる。本発明の樹脂成形品は、上記本発明の樹脂組成物を、板、シート、フィルムおよび繊維からなる群のうちから選ばれたいずれかの形状に成形したものであるもので、紫外線遮蔽能と、熱線を始めとする赤外線遮蔽能とを有し、導電性の制御されたものとなる。

【0275】本発明の紙は、抄造されたパルプと、このパルプ中に分散された前記本発明の酸化亜鉛系微粒子と\*

＊を備え、上記酸化亜鉛系微粒子の量が上記パルプに対して0.01～50重量%であるので、外観に優れる紙として有用である。本発明の化粧料は、前記本発明の酸化亜鉛系微粒子を0.1重量%以上含有するので、紫外線遮蔽能と熱線を始めとする赤外線遮蔽能とを有する。

【図面の簡単な説明】

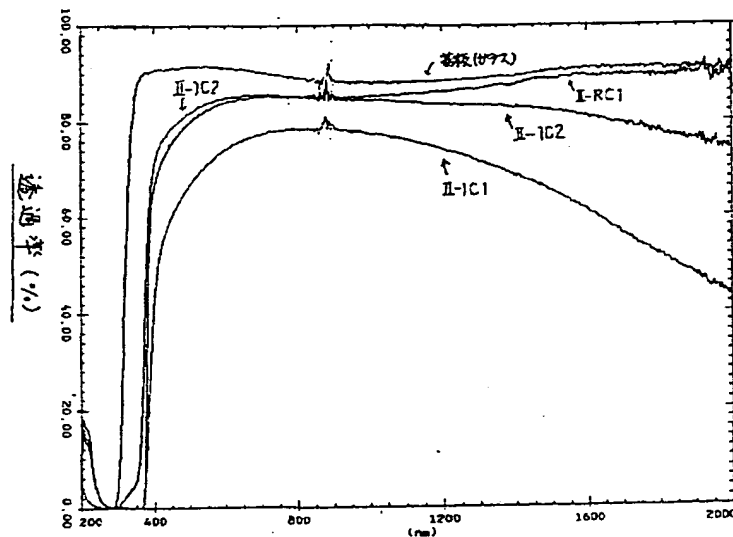
【図1】塗装品の分光透過率曲線を示す図である。

【図2】粉末のX線回折パターンを示す図である。

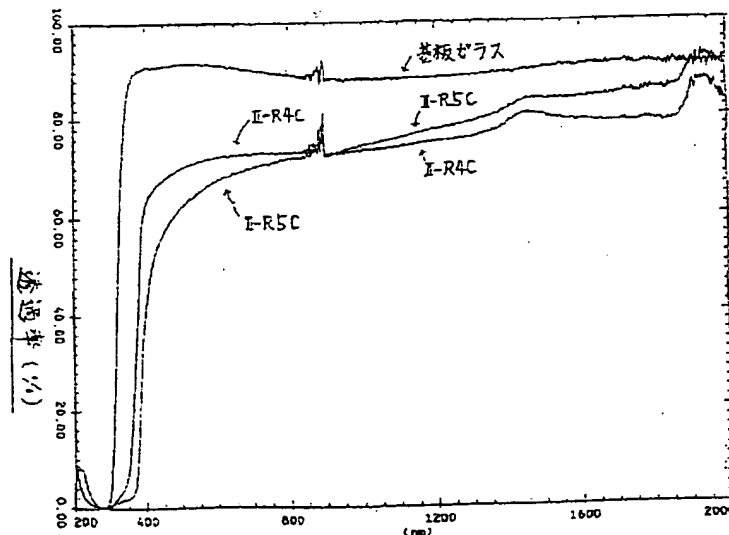
【図3】粉末のX線回折パターンを示す図である。

【図4】塗装品の分光透過率曲線を示す図である。

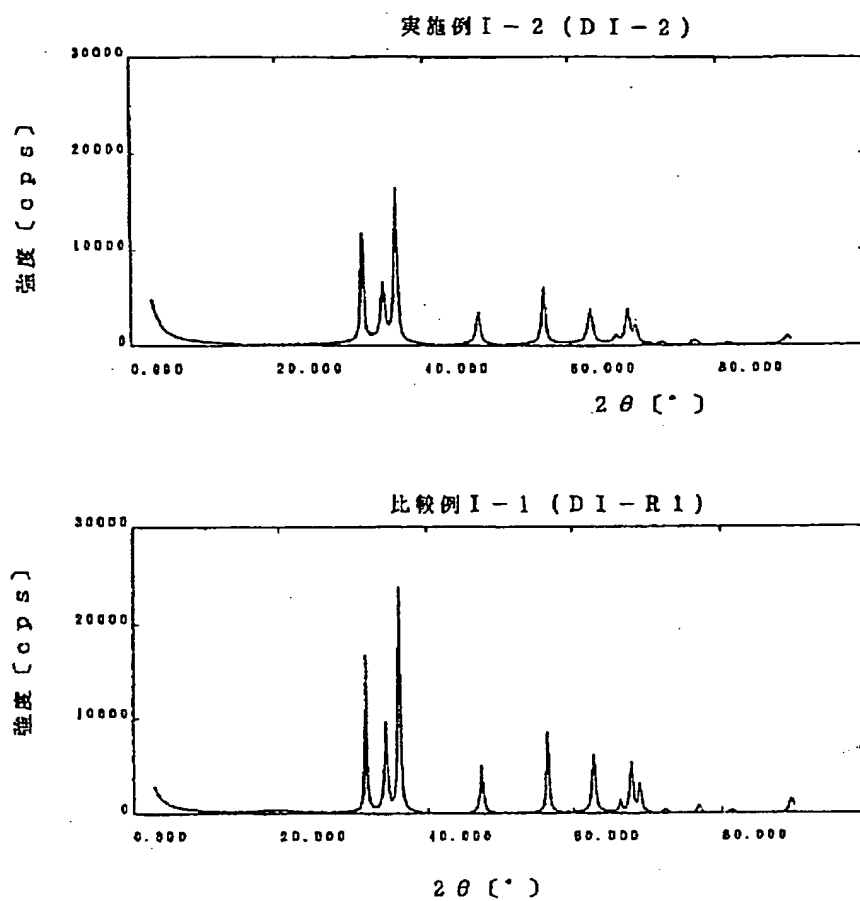
【図1】



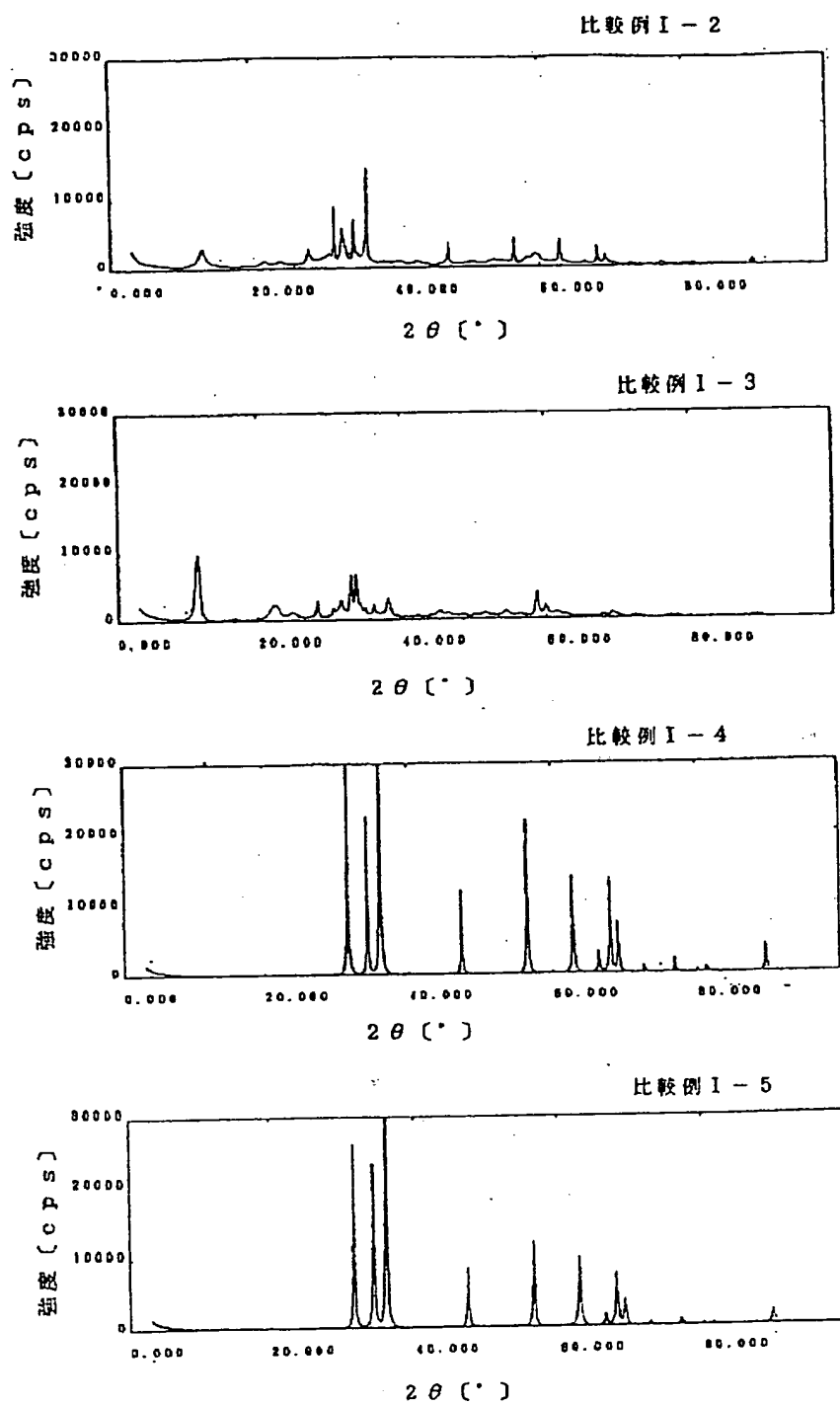
【図4】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成14年8月30日(2002. 8. 30)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】IIIB族金属元素とIVB族金属元素からなる群のうちから選ばれた少なくとも1種の添加元素と亜鉛とを金属成分とし、亜鉛の含有量が該金属成分の総原子数に対する亜鉛の原子数の比で表して80～99.9%であり、X線回折学的に見て酸化亜鉛結晶性を示す金属酸化物共沈体を少なくとも主たる構成成分とし、下記に定義される赤外線遮蔽性が20%以上である酸化亜鉛系微粒子。

【微粒子の赤外線遮蔽性の定義】基材上に該微粒子からなる乾燥膜(塗布量:微粒子換算で $3\text{ g/m}^2$ )を形成して塗装品を得る。該乾燥膜の波長 $2\text{ }\mu\text{m}$ に対する光透過率(%)、すなわち、該基材の波長 $2\text{ }\mu\text{m}$ に対する光透過率(%)から該塗装品の波長 $2\text{ }\mu\text{m}$ に対する光透過率(%)を減じた値を、該微粒子の赤外線遮蔽性と定義する。

微粒子の赤外線遮蔽性(%) = [基材の波長 $2\text{ }\mu\text{m}$ に対する光透過率(%) ] - [塗装品の波長 $2\text{ }\mu\text{m}$ に対する光透過率(%) ]

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、赤外線遮蔽性に優れた酸化亜鉛をベースとし、これに熱線遮蔽性と導電性を付与するようにした、そして透明性も得られ易い酸化亜鉛系微粒子を提供することを第1の課題とする。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】さらに、本発明の酸化亜鉛系微粒子を含有させることにより、透明性に優れ、紫外線および熱線を始めとする赤外線を遮蔽することのできる、そして帯電防止性など導電性の制御された塗料組成物、塗装品、樹脂組成物、樹脂成型品を提供することを第2の課題とする。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の酸化亜鉛系微粒子は、IIIB族金属元素とIVB族金属元素からなる群のうちから選ばれた少なくとも1種の添加元素と亜鉛とを金属成分とし、亜鉛の含有量が該金属成分の総原子数に対する亜鉛の原子数の比で表して80～99.9%であり、X線回折学的に見て酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )結晶性を示す金属酸化物共沈体を少なくとも主たる構成成分とし、下記に定義される赤外線遮蔽性が20%以上である酸化亜鉛系微粒子である。

【微粒子の赤外線遮蔽性の定義】基材上に該微粒子からなる乾燥膜(塗布量:微粒子換算で $3\text{ g/m}^2$ )を形成して塗装品を得る。該乾燥膜の波長 $2\text{ }\mu\text{m}$ に対する光透過率(%)、すなわち、該基材の波長 $2\text{ }\mu\text{m}$ に対する光透過率(%)から該塗装品の波長 $2\text{ }\mu\text{m}$ に対する光透過率(%)を減じた値を、該微粒子の赤外線遮蔽性と定義する。

微粒子の赤外線遮蔽性(%) = [基材の波長 $2\text{ }\mu\text{m}$ に対する光透過率(%) ] - [塗装品の波長 $2\text{ }\mu\text{m}$ に対する光透過率(%) ]

ここに、酸化亜鉛の結晶形は特に限定されず、例えば、六方晶(ウルツ鉱型構造)、立方晶(食塩型構造)、立方晶面心構造等が知られており、これらのうちのいずれかのX線回折パターンを示すものであれば良い。本発明の酸化亜鉛系微粒子では、金属酸化物共沈体の亜鉛含有量が金属成分の総原子数に対する亜鉛の原子数の比で表して80～99.9%、好ましくは90～99.5%である。前記範囲を下回ると粒子形状、粒子径、高次構造等の制御された均一性に富む微粒子となりにくく、上回ると共沈体としての機能すなわち熱線を始めとする赤外線遮蔽性が不十分となる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】汎用性の点から好ましい溶媒は、常圧に於ける沸点が $40^\circ\text{C}$ ～ $250^\circ\text{C}$ である、アルコール類、脂肪族及び芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、芳香族及び脂肪族カルボン酸エステル類、ケトン類、(環状)エーテル類、エーテルエステル類、水から選ばれる1種または2種以上の混合溶媒である。さらに、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレ

ングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、トルエン、キシレン、ベンゼン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、水からなる群から選ばれる1種または2種以上の混合溶媒を少なくとも含有する溶媒分散体は、各種塗料系に使用でき、特に好ましい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】以下に、本発明にかかる酸化亜鉛系微粒子を製造する方法を説明する。本発明にかかる酸化亜鉛系微粒子を製造する方法としては、亜鉛源とモノカルボン酸を、少なくともアルコールからなる媒体中で、かつ、IIIB族金属元素とIVB族金属元素からなる群のうちから選ばれた少なくとも1種の添加元素を含む化合物の共存下で100℃以上の温度に保持することにより微粒子を生成させると言う方法が挙げられる。この場合、例えば、IIIB族金属元素としては前述したものが例示され、これらの添加元素のうち、インジウム及び/又はアルミニウムが好ましいことも同様である。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】上記の酸化亜鉛系微粒子の製法は、具体的には、例えば、亜鉛源とモノカルボン酸を含む第1の混合物を作る第1の工程と、上記第1の混合物を、少なくともアルコールからなる媒体に混合して第2の混合物を作る第2の工程と、上記第2の混合物を100℃以上の温度に保持する第3の工程とを備え、上記第1、第2及び第3の工程のうちのいずれかの工程で、第1及び/又は第2の混合物に、IIIB族金属元素とIVB族金属元素からなる群から選ばれた少なくとも1種の添加元素を含む化合物を添加混合するようにする。このとき、添加元素を含む化合物はそれ単独を添加しても良いが、少な

くともアルコールを含む媒体に溶解して添加するようにしても良い。前記第1の工程では、亜鉛源を、モノカルボン酸を水に溶解した混合溶媒に溶解するようにすることが好ましい。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】上記の酸化亜鉛系微粒子の製造方法には、亜鉛源とモノカルボン酸を水に混合してなる混合物を、100℃以上に加熱した、少なくともアルコールからなる媒体に添加混合することにより、前記水及び/又はモノカルボン酸の少なくとも一部を蒸発除去する工程を含ませるようにするのが好ましい。亜鉛源とモノカルボン酸は水に溶解させて使用するのがよいのであるが、微粒子の結晶性が損なわれることを防ぎ、かつ、2次凝集を防止して微粒子の寸法、形状の均一性を得るためには、水やモノカルボン酸をなるべく系外に除去するのが良いからである。なお、混合物の加熱媒体への添加中にも微粒子の生成が起きることもあるが、通常はそののち反応系を100℃以上の温度に保持し続けることにより生成が起きる。この間にも水やモノカルボン酸の蒸発除去が起きるのが普通である。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】上記の酸化亜鉛系微粒子の製法では、前記亜鉛源は例えば酸化亜鉛、水酸化亜鉛及び酢酸亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種である。上記の酸化亜鉛系微粒子の製法では、前記モノカルボン酸が、常圧下の沸点が200℃以下の飽和脂肪酸であることが好ましい。上記の酸化亜鉛系微粒子の製法では、亜鉛源とモノカルボン酸を、少なくともアルコールからなる媒体中で、かつ、IIIB族金属元素とIVB族金属元素からなる群のうちから選ばれた少なくとも1種の添加元素を含む化合物の共存下で100℃以上の温度に保持する際に、この系に、①ポリマーを共存させたり、②分子中にカルボキシル基、アミノ基、4級アンモニオ基、アミド基、イミド結合、アルコール性及び/又はフェノール性的水酸基、カルボン酸エステル結合、ウレタン基、ウレタン結合、ウレイド基、ウレイレン結合、イソシアネート基、エポキシ基、リン酸基、金属水酸基、金属アルコキシ基及びスルホン酸基からなる群のうちから選ばれた少なくとも1種の原子団を1個又は2個以上有し、分子量が1000未満の添加化合物を共存させたり、③二酸化炭素及び/又は炭酸源を共存させたり、④乳酸源を共存させたりすることがある。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0082

【補正方法】変更

【補正内容】

【0082】以下、本発明の酸化亜鉛系微粒子を製造する方法を詳しく説明する。本発明の酸化亜鉛系微粒子を製造する方法としては、たとえば、前記の亜鉛源とモノカルボン酸とを少なくともアルコールからなる媒体中に溶解または分散してなる混合物(m)を、III B族金属元素とIVB族金属元素とからなる群のうちから選ばれた少なくとも1種の添加元素(以下では「金属(M)」とすることがある)を含む化合物(この化合物は、金属単体や合金などの金属をも含む概念である。以下では、「金属(M)化合物」ということがある)の共存下で100℃以上の温度に保持することにより、金属元素の総原子数に対する原子数の比で、亜鉛80～99.9%と金属(M)0.1～2.0%を含む金属酸化物の結晶性共沈物からなる酸化亜鉛系微粒子を析出させる製法が挙げられる。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0087

【補正方法】変更

【補正内容】

【0087】モノカルボン酸としては、酢酸亜鉛等の亜鉛のモノカルボン酸塩も含まれ、該亜鉛塩を使用する場合は、原料として必ずしも前記モノカルボン酸を別途添加する必要はない。上記の製造方法におけるモノカルボン酸の使用(または仕込み)量は、亜鉛源のZn原子の量に対するモル比で、たとえば0.5～50、好ましくは2.2～10である。前記範囲内であると経済性、微粒子の生成し易さ、凝集しにくく分散性に優れた微粒子の得られ易さ等の点で好ましい。前記範囲を下回るとZn結晶性の良い酸化亜鉛系微粒子や形状および粒子径等の均一性に富む微粒子が得られにくいおそれがあり、上回ると経済性の低下につながるばかりか、分散性の良い微粒子が得られにくいことがある。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0090

【補正方法】変更

【補正内容】

【0090】上記の製法に使用される金属(M)化合物としては、たとえば、金属(M)の、金属単体、合金などの金属：酸化物；水酸化物；(塩基性)炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、フッ化物等のハロゲン化物等の無機塩類；酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、ラウリン酸塩等のカルボン酸塩；金属アルコキシド類；β-ジケトン、ヒドロキシカルボン酸、ケトエステル、ケトアルコ

ール、アミノアルコール、グリコール、キノリン等との金属キレート化合物、などの3価または4価の金属(A)を含有する全ての化合物；In、Tl等のように複数の原子価をとり得る金属元素の場合、微粒子生成過程で最終的に3価または4価に変化し得る低原子価の金属を含有する化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物(この化合物は、金属単体や合金などの金属をも含む概念である)が使用される。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0098

【補正方法】変更

【補正内容】

【0098】上記の製造方法では、工程Iが、水をさらに含む混合物(n)を作る工程であることが好ましい。この工程により、溶液状の混合物(n)が容易に得られる。亜鉛源とモノカルボン酸と水の添加順序は任意であり、たとえば、亜鉛源をモノカルボン酸と水との混合溶媒に溶解することにより混合物(n)が作られる。上記の製造方法では、工程IIと工程IIIを、100℃以上の温度に保持された少なくともアルコールからなる媒体に混合物(n)を添加して混合する工程で構成することが好ましい。この工程により、混合物(m)が容易に作られる。前記亜鉛源とモノカルボン酸とからなるか、または、これらと金属(M)化合物とからなる混合物(n)を少なくともアルコールからなる媒体に添加する場合、混合物(n)が溶液であることが好ましい。混合物(n)が溶液である場合、亜鉛源とモノカルボン酸とが、または、これらと金属(M)化合物とが相溶しているか、あるいは、これらとの相溶性の高い溶媒に溶解していることが望ましい。そのために使用する溶媒としては、亜鉛源及びモノカルボン酸を、または、これらと金属(M)化合物とを室温～100℃程度までの温度で容易に溶解することができ、しかも、前記媒体とも相溶性の高い点で、水、アルコール類、ケトン類、エステル類が好ましい。ここでいうアルコール類とは、前記したアルコールを全て包含する。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0114

【補正方法】変更

【補正内容】

【0114】上記の製法に用いられるポリマーは、本発明の酸化亜鉛系微粒子に含まれるポリマーのところで説明したものと同一のものである。使用するポリマーの量は特に限定されないが、亜鉛源中(すなわち、第2混合物中)の亜鉛原子の量を酸化亜鉛に換算した量に対する重量比で、たとえば0.01～2.0の範囲で行われる。前記範囲を下回ると複合粒子が得られにくく、前記範囲を上回ると酸化亜鉛結晶の析出反応が起こり難くなる場

合があるため目的とする酸化亜鉛系微粒子が得られにくい。複合粒子のうち前記した複層構造を持ち、粒子形状と粒子径が揃っていて分散性のよい酸化亜鉛系微粒子を得るためには、ポリマーの種類や他の反応条件にもよるが、ポリマーの量は、上記酸化亜鉛換算量に対して、0.05~0.5の重量比が好ましい。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0115

【補正方法】変更

【補正内容】

【0115】上記の製法では、ポリマーは、上記工程のうちのいずれか1つの工程または2以上の工程において添加される。ポリマーの添加は、酸化亜鉛系微粒子を析出させるまでの任意の時期に行われる。たとえば、混合物(n)に添加混合したり、混合物(m)に添加混合したりするなどの方法が例示される。上記の製法では、ポリマーの添加時期は、酸化亜鉛系微粒子が生成する前の段階であれば、上記いずれの工程でもよい。ポリマーは、反応系中に速やかに広がりうるという理由で、前記媒体に用いられるアルコールに予め溶解されているか、または、任意の溶媒に溶解して反応系に添加されるのが好ましい。ポリマーの溶解に用いられる溶媒は、ポリマーを溶解しうる液体であれば特に限定はなく、たとえば、アルコール類(上述のもの)、脂肪族および芳香族カルボン酸類、脂肪族および芳香族カルボン酸エステル類、ケトン類、エーテル類、エーテルエステル類、脂肪族および芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類などの有機溶剤；水；鉱物油；植物油；ワックス油；シリコン油からなる群から選ばれる少なくとも1つである。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0117

【補正方法】変更

【補正内容】

【0117】上記の製造方法の内、前記したポリマーの共存下で、100℃以上の温度で加熱処理することにより、金属酸化物共沈体とポリマーとを含有し、0.001~10μmの数平均粒子径と30%以下の粒子径の変動係数とを有する酸化亜鉛系微粒子が1~80重量%の範囲で分散含有され、アルコール及び/又は前記エステル化合物及び/又は有機溶媒を溶媒とする分散体を得られる。さらに、最終的に得られる酸化亜鉛系微粒子の単一粒子の粒子径、粒子形状、分散状態若しくは高次構造及び/又は微粒子表面の極性若しくは組成の制御等を行う目的で、特定の添加剤を、加熱する過程に於いて共存させることも可能である。該添加剤の添加時期は特に限定されず、混合物(m)又は混合物(n)を調製する過程又は加熱処理の過程、いずれでもよく、目的及び添加剤の種類に応じて適宜選択される。例えば酸化亜鉛の結

晶が析出する直前又は直後に添加すると、添加剤効果が十分発揮され易く好ましい場合が多い。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0130

【補正方法】変更

【補正内容】

【0130】上記の製法のうち、特に上述した製造条件に従えば、平均粒子径が0.001~0.1μmの範囲で、粒子形状、表面状態、分散・凝集状態等の制御された、酸化亜鉛濃度が1~80重量%の範囲で、アルコール及び/又は前記エステル化合物及び/又は有機溶媒を溶媒とする酸化亜鉛系微粒子の分散体を得られる。上記で得られる酸化亜鉛系微粒子の分散体は、そのまま使用することもできるが、必要に応じて、酸化亜鉛系微粒子粉体、酸化亜鉛系微粒子を含有する塗料、溶媒置換による他の溶媒に酸化亜鉛系微粒子が分散した分散体等に容易に転換することができる。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0131

【補正方法】変更

【補正内容】

【0131】上記で得られた酸化亜鉛系微粒子の粉体を得る方法としては、分散体を濾過、遠心分離、溶媒蒸発など通常行われている方法に付すことによって微粒子を分離した後、乾燥する又は必要に応じて焼成する方法が採用し得る。中でも、必要に応じて分散体の濃縮操作を行った後、真空瞬間蒸発装置を用いる溶媒蒸発法による粉体化方法は、乾燥過程で起こりがちな微粒子の2次凝集が抑制される方法であるため分散性に優れる酸化亜鉛系微粒子の粉体化方法として好ましい。本発明で得られた酸化亜鉛系微粒子を含有する分散体とは異なる溶媒に酸化亜鉛系微粒子が分散した分散体を得る方法としては、上述した方法に従って粉体化した後得られた粉体を水等の置換したい溶媒に混合した後、ボールミル、サンドミル、超音波ホモジナイザーなどの機械的エネルギーにより分散させる公知の方法あるいは分散体を加熱により分散体中の溶媒の一部又は全部を蒸発・留去しつつ、置換したい溶媒を混合するいわゆる加熱溶媒置換法等が採用し得る。分散体を構成する溶媒成分としては、特に限定されず、アルコール類、脂肪族及び芳香族カルボン酸エステル類、ケトン類、エーテル類、エーテルエステル類、脂肪族及び芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類等の有機系溶剤、水、鉱物油、植物油、ワックス油、シリコン油等が例示され、使用目的に応じて適宜選択すればよい。好ましい溶媒成分は前記したとおりである。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0132

【補正方法】変更

【補正内容】

【0132】上記で得られた酸化亜鉛系微粒子を含有する可塑性分散体を得る方法としては、上述した溶媒分散体の場合と同様に、一旦粉体化された微粒子を、可塑性剤または可塑性剤を含む溶液などに添加混合した後、機械的エネルギーにより分散させる方法、あるいは微粒子の分散体と可塑性剤または可塑性剤を含む溶液とを混合し、溶媒成分を加熱により、蒸発留去せしめる方法等が採用し得る。また、可塑性剤分散体を製造する際に、樹脂成分を微粒子の分散体または可塑性剤と予め混合しておく等して、共存させておくことにより、微粒子、可塑性剤および樹脂とのコンパウンドを製造することもできる。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0133

【補正方法】変更

【補正内容】

【0133】本発明の酸化亜鉛系微粒子は、たとえば、これらの少なくとも一方を含む組成物として、種々の産業用途あるいは工業用途で利用される。フィルム、シート、繊維、樹脂板、ガラス、紙、化粧料などの付加価値を高めるために、フィルム、シート、繊維、樹脂板等を構成する樹脂組成物；フィルム、繊維、樹脂板、ガラス、紙等に塗装される塗料組成物；紙、化粧料等に本発明の酸化亜鉛系微粒子が添加される。

〔1〕本発明の、塗料組成物および塗装品

本発明の塗料組成物は、本発明の酸化亜鉛系微粒子と、酸化亜鉛系微粒子を結合する被膜を形成しうるバインダー成分とを含む。酸化亜鉛系微粒子とバインダー成分の量は、これら両者の固形分合計重量に対して、微粒子0.1～99重量%、バインダー成分1～99.9重量%の割合である。

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0134

【補正方法】変更

【補正内容】

【0134】本発明の塗装品は、樹脂成形品、ガラスおよび紙からなる群から選ばれる1つの基材と、前記基材の表面（たとえば、片面または両面）に形成された塗膜とを備えている。前記塗膜は、本発明の酸化亜鉛系微粒子と、酸化亜鉛系微粒子を結合するバインダー成分とを含む。酸化亜鉛系微粒子とバインダー成分の量は、これら両者の固形分合計重量に対して、微粒子0.1～99重量%、バインダー成分1～99.9重量%の割合である。樹脂成形品の形態としては、たとえば、板、シート、フィルムおよび繊維からなる群から選ばれる少なくとも1つである。基材は、透明基材でもよく、半透明基

材でもよい。

【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0140

【補正方法】変更

【補正内容】

【0140】ポリ塩化ビニリデン系、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体をバインダー成分とした場合には、優れた水蒸気バリアー性の、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニリデン系等をバインダー成分とした場合には、酸素、炭酸ガスなどのガスに対する優れたバリアー性の塗膜（塗工品）が得られる。これらの塗工品、特に塗工フィルムは、本発明の酸化亜鉛系微粒子が本来有する紫外線、赤外線遮断能を有しながら、高いガスバリアー能を有するフィルムとして、食品包装用等に於いて極めて有用である。本発明の塗料組成物を製造する方法は特に限定されない。例えば、本発明の微粒子の粉末を、バインダー成分を含む溶媒に添加混合して分散させる方法、微粒子を溶媒に分散させた分散体とバインダー成分を含む溶媒とを混合する方法、微粒子を溶媒に分散させた分散体にバインダー成分を添加して混合する方法等が採用し得る。分散方法は、特に限定されず、例えば攪拌機、ボールミル、サンドミル、超音波ホモジナイザー等を用いた従来公知の方法が採用し得る。

【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0144

【補正方法】変更

【補正内容】

【0144】また、本発明の酸化亜鉛系微粒子は、ZnOを主たる成分とするため、抗菌性にも優れ、得られた塗装品も抗菌性を有するものとなる。本発明の微粒子の全部の粒子が同様の形状を持ち、数平均粒子径0.1～10μmで粒子径変動係数30%以下であるときには、本発明の塗料組成物から形成された塗膜、および、本発明の塗装品は、少なくとも上記（1）～（3）の特性を有し、表面平坦性を損なわずに滑り性およびアンチプロッキング性を有するものとなる。

〔2〕本発明の、樹脂組成物および樹脂成形品

本発明の樹脂組成物は、本発明の酸化亜鉛系微粒子と、酸化亜鉛系微粒子が分散される連続相を形成しうる樹脂とを含む。酸化亜鉛系微粒子と樹脂の量は、これら両者の固形分合計重量に対して、微粒子0.1～99重量%、樹脂1～99.9重量%、好ましくは微粒子0.1～50重量%、樹脂50～99.9重量%の割合である。

【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0154

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0154】一方、ポリエステルフィルムを得る為には、同様にしてポリエステル中に微粒子が分散含有されたポリエステル重合物を得た後、押出成形によってシート状に押し出した後、必要に応じて一軸または二軸方向に延伸処理を施す方法を採用することができる。

## 【3】紙

本発明の酸化亜鉛系微粒子を用いた紙は、抄造されたバルブと、前記バルブ中に分散された本発明の酸化亜鉛系微粒子とを有する。酸化亜鉛系微粒子の量は、バルブに対して0.01~50重量%、好ましくは0.1~20重量%である。前記範囲を下回ると微粒子の添加効果が不十分であるという問題があり、上回ると紙の機械的特性を低下させるという問題がある。

## 【手続補正25】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0159

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【0159】(4)化粧料

本発明の酸化亜鉛系微粒子を用いた化粧料は、本発明の酸化亜鉛系微粒子を0.1重量%以上含有する。酸化亜鉛系微粒子の量は、通常、化粧料の固形分の合計重量に対して0.1~50重量%である。上記必須成分の他に目的に応じて、

①液体油脂、固体油脂、ロウ類、炭化水素等の油分と、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール類と、からなる群から選ばれる少なくとも1つ、②界面活性剤、増粘剤、香料、薬剤、酸化防止剤、キレート剤、色素、水、防腐・防カビ剤からなる群から選ばれる少なくとも1つなど、通常、化粧料に用いられる成分が本発明の効果を損なわない範囲で配合される。さらに、

③カオリン、タルク、マイカ等の体質顔料と、酸化鉄系、TiO<sub>2</sub>系等の無機着色顔料と、赤色202、黄色4等の有機着色顔料とからなる群から選ばれる少なくとも1つ、および/または、④安息香酸系、桂皮酸系、サリチル酸系、ベンゾフェノン系等の有機系紫外線吸収剤からなる群から選ばれる少なくとも1つも、本発明の微粒子と併用することができる。

## 【手続補正26】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0160

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0160】上記化粧料は、紫外線、熱線を遮蔽することのできる化粧料である。即ち、上記の化粧料に於ける微粒子の配合目的は、主に日焼け止め、美観の付与にある。上記化粧料の用途は特に限定されず、パウダー状、

クリーム状あるいは油性ファンデーション、化粧水、乳液、化粧油、クリーム等のフェーシャル化粧料、口紅、アイシャドー等のメーキャップ化粧料等として使用することができる。該化粧料の組成は、該微粒子を含有するものであれば、さらに限定されず、化粧料の用途（種類）に応じた従来公知の化粧料組成物中に該微粒子を含有せしめたものである。従って、一般に化粧料で使用されている原料をそのまま使用することができる。

## 【手続補正27】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0161

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0161】従って、上記の化粧料を製造する方法は特に限定されず、化粧料の用途（種類）に応じた従来公知の化粧料組成物を製造する任意の時期に該微粒子を、必要量を添加混合し分散せしめればよい。本発明の微粒子は、凝集しにくく、通常の化粧料組成物に対して容易に分散し得るものである。従って、該微粒子の分散方法は、一般に化粧料粉末に用いられている混合分散方法をそのまま適用することができるとともに該方法に従えば該微粒子が高分散した化粧料が得られる。また、該微粒子を添加混合する際、該微粒子はそのまま添加混合してもよいが、必要に応じて、例えばアニオン性、カチオン性、ノニオン性および両性等の界面活性剤、金属石鹸、シリコン等による、化粧料粉末に一般に用いられている親油化あるいは親水化等を目的とした表面処理法を行ってもよい。表面処理は、添加混合に先だて行ってもよく、あるいは添加混合過程で行ってもよい。

## 【手続補正28】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0162

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0162】上記の化粧料は、(1)紫外線カット能と(2)赤外線カット能（近赤外=熱線および遠赤外線）とを少なくとも有し、さらに、  
・超微粒子であれば可視光に対する透過性（=透明性）に優れ、  
・中空体など複層構造の微粒子であれば光拡散性に優れる、ものである。

## 【手続補正29】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0164

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0164】ただし、本発明の微粒子の用途は上述したものに限定されない。

## 【手続補正30】